



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Dynamiczne oddziaływania kooperatywne "dalekiego zasięgu" pomiędzy wiązaniami wodorowymi w sieciach modelowych kryształów kwasów dikarboksylowych, w świetle badań spektralnych w zakresie podczerwieni

Author: Jakub Tomasz Hołaj-Krzak

Citation style: Hołaj-Krzak, Jakub Tomasz. (2017). Dynamiczne oddziaływania kooperatywne "dalekiego zasięgu" pomiędzy wiązaniami wodorowymi w sieciach modelowych kryształów kwasów dikarboksylowych, w świetle badań spektralnych w zakresie podczerwieni. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii
Zakład Fizyki Chemicznej

Jakub T. Hołaj-Krzak

Rozprawa doktorska

***Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” pomiędzy
wiązaniami wodorowymi w sieciach modelowych kryształów kwasów
dikarboksylowych, w świetle badań spektralnych w zakresie podczerwieni***

Promotor:

prof. dr hab. Henryk T. Flakus

Katowice 2017

Panu prof. dr. hab. Henrykowi Flakusowi
za wskazanie interesującego problemu naukowego,
wszechstronne wsparcie oraz cenne uwagi merytoryczne,
nieskończone pokłady życzliwości, wyrozumiałości oraz cierpliwości,
pasjonujące dyskusje –
– pragnę z serca całego podziękować...

Za okazaną pomoc składam serdeczne podziękowania:

Pani dr Barbarze Hachule,

Pani dr Annie Michcie,

Pani dr Aleksandrze Tyl.

Wyrazy szacunku,
za umożliwienie wykonania kluczowych badań dodatkowych oraz wsparcie merytoryczne,
kieruję do:

Pani dr Marii Książek,
Pana dr. hab. Piotra Kusia, prof. UŚ,
Pana prof. dr. hab. inż. Joachima Kusza,
Pana dr. hab. Jana Małeckiego,
Pana dr. hab. Wojciecha Marcza, prof. IMPiZŚ,
Pana dr. Sławomira Maślanki,
Pana dr. hab. inż. Jacka Nycza,
Pana dr. Mateusza Penkali,
Pani prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak,
Pani dr inż. Agnieszki Stolarczyk,
Pana dr. hab. Romana Wrzaliaka.

Spis treści

I. Wstęp 12

1. Charakterystyka wiązań wodorowych 13
 - 1.1. Prolegomena dysertacji doktorskiej 13
 - 1.2. Klasyfikacja oddziaływań wodorowych 14
 - 1.2.1. Kryteria chemiczne 14
 - 1.2.1.1. Konstytucja 14
 - 1.2.1.2. Centra protonoakceptorowe oraz protonodonorowe 15
 - 1.2.2. Kryteria fizyczne 16
 - 1.2.2.1. Energia wiązań 16
 - 1.2.2.2. Krzywe energii potencjalnej 16
 - 1.3. Efekty izotopowe H/D 18
 - 1.3.1. Efekty fizykochemiczne 18
 - 1.3.2. Efekty biochemiczne 19
 - 1.4. Kompleksowość natury wiązań wodorowych 20
 - 1.5. Statyczne oddziaływania kooperatywne 21
 - 1.6. Kryształy molekularne związane wodorowo 22
 - 1.6.1. Charakterystyka układów krystalicznych 22
 - 1.6.2. Kwasy karboksylowe 23
2. Metody badania wiązań wodorowych 28
 - 2.1. Spektroskopia w zakresie podczerwieni 29
 - 2.2. Spektroskopia Ramana 32
 - 2.3. Spektroskopia w zakresie widzialnym i nadfiolecie 33
 - 2.4. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego 35
 - 2.5. Spektroskopia jądrowego rezonansu kwadrupolowego 37
 - 2.6. Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów 37
 - 2.7. Rentgenografia 38
 - 2.8. Neutronografia 39
 - 2.9. Kalorymetria 40
3. Interpretacja widm w podczerwieni wiązań wodorowych 41
 - 3.1. Interpretacja w ujęciu jakościowym 41
 - 3.1.1. Jakościowe teorie widm w zakresie podczerwieni – przegląd 41
 - 3.1.1.1. Teoria Stiepanova 42
 - 3.1.1.2. Teoria Bratoża-Hadżiego-Shepparda 42
 - 3.1.1.3. Teoria Hadżiego 43
 - 3.1.1.4. Teoria rezonansu Fermiego 43
 - 3.1.2. Jakościowe teorie widm w zakresie podczerwieni – podsumowanie 44
 - 3.2. Interpretacja w ujęciu ilościowym 45
 - 3.2.1. Ilościowe teorie widm w zakresie podczerwieni – przegląd 45

3.2.1.1. Teoria Maréchala-Witkowskiego	46
3.2.1.2. Teoria Bratoża	52
3.2.1.3. Teoria Romanowskiego-Sobczyka	52
3.2.1.4. Teoria Robertsona-Yarwooda	53
3.2.1.5. Teoria Abramczyk	53
3.2.1.6. Teoria Henri-Rousseau-Blaise'a	54
3.2.2. Ilościowe teorie widm w zakresie podczerwieni – podsumowanie	57
3.3. Teoria Davydova ekscytonów molekularnych	58
3.4. Efekty spektralne w podczerwieni wiązań wodorowych	60
3.4.1. Układy molekularne czyste izotopowo	60
3.4.1.1. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru	61
3.4.1.2. Zmienność mechanizmów generowania widm w funkcji temperatury	62
3.4.2. Układy wiązań wodorowych rozcieńczone izotopowo deuteronomi	67
3.4.2.1. Efekty „samoorganizacji” izotopowej H/D	68
3.4.2.2. Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”	71
3.5. Spektroskopia asocjatów wodorowych – podsumowanie	72
II. Badania własne	74
4. Cel badań w ramach pracy doktorskiej	75
4.1. Konstytucja asocjatów związanych wodorowo a ich własności spektralne w podczerwieni	75
4.2. Własności spektralne kwasów α,ω -dikarboksylowych	76
5. Strona doświadczalna badań	77
5.1. Wybór analizowanych układów molekularnych	77
5.1.1. Kryteria oraz strategia selekcji	92
5.1.2. Pozyskanie wyselekcjonowanych układów molekularnych	93
5.2. Metodyka pracy	94
5.2.1. Preparatyka próbek krystalicznych do badań spektralnych	94
5.2.1.1. Otrzymywanie pochodnych izotopowo rozcieńczonych deuteronomi	94
5.2.1.2. Otrzymywanie próbek polikrystalicznych	95
5.2.1.3. Otrzymywanie próbek monokrystalicznych	96
5.2.2. Rejestracja widm absorpcyjnych w zakresie podczerwieni	96
5.2.2.1. Instrumentarium	96
5.2.2.2. Rejestracja widm próbek polikrystalicznych	98
5.2.2.3. Rejestracja widm próbek monokrystalicznych	98
5.2.3. Rejestracja widm Ramana	98
5.2.3.1. Instrumentarium	98
5.2.4. Symulacja widm absorpcyjnych w zakresie podczerwieni	99
5.2.4.1. Oprogramowanie	99
5.2.4.2. Symulacja widm próbek polikrystalicznych	99
5.2.5. Preparatyka próbek do badań strukturalnych	100
5.2.5.1. Otrzymywanie monokryształów	100

5.2.6. Rejestracja dyfraktogramów	100
5.2.6.1. Instrumentarium	100
5.2.6.2. Rejestracja dyfraktogramów próbek monokrystalicznych	100
5.2.7. Preparatyka próbek do badań kalorymetrycznych	101
5.2.7.1. Otrzymywanie próbek polikrystalicznych	101
5.2.8. Rejestracja termogramów	101
5.2.8.1. Instrumentarium	101
5.2.8.2. Rejestracja termogramów próbek polikrystalicznych	101
6. Wyniki badań spektroskopowych w zakresie podczerwieni wybranych układów krystalicznych	102
6.1. Kwas bursztynowy	102
6.1.1. Struktury krystalograficzne kwasu bursztynowego	102
6.1.1.1. Izotopomer h_6 $[(CH_2)_2(COOH)_2]$	102
6.1.2. Widma w podczerwieni wodorowo związanych kryształów kwasu bursztynowego	104
6.1.2.1. Analiza pasm ν_{O-H}	104
6.1.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D w widmach krystalicznych	107
6.1.2.3. Efekty temperaturowe obserwowane w widmach kryształów	111
6.1.2.4. Efekty dichroizmu liniowego w widmach monokryształów	113
6.1.2.5. Efekty izotopowe H/D zarejestrowane w widmach krystalicznych	114
6.1.3. Wyniki obliczeń numerycznych widm kwasu bursztynowego	114
6.1.3.1. Izotopomer h_6 $[(CH_2)_2(COOH)_2]$	114
6.1.3.2. Izotopomer d_2 $[(CH_2)_2(COOD)_2]$	115
6.1.4. Interpretacja wyników badań kryształów kwasu bursztynowego	116
6.1.5. Dyskusja wyników obliczeń numerycznych widm kwasu bursztynowego	120
6.1.6. Podsumowanie badań kryształów kwasu bursztynowego	121
6.2. Kwas tereftalowy	121
6.2.1. Struktury krystalograficzne kryształów kwasu tereftalowego	122
6.2.1.1. Izotopomer h_6 $[1,4-C_6H_4(COOH)_2]$	122
6.2.1.2. Izotopomer d_6 $[1,4-C_6D_4(COOD)_2]$	124
6.2.2. Rezultaty badań spektralnych kryształów kwasu tereftalowego	125
6.2.2.1. Analiza własności pasm ν_{O-H}	125
6.2.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D w widmach kryształów kwasu tereftalowego	127
6.2.2.3. Efekty temperaturowe obserwowane w widmach kwasu tereftalowego	128
6.2.2.4. Nowo zidentyfikowane efekty spektralne	129
6.2.3. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” angażujące wiązania wodorowe kryształów kwasu tereftalowego	129
6.2.4. Model dimeru podwójnego wiązań wodorowych kwasu tereftalowego	131
6.2.5. Usystematyzowanie pojęć z zakresu efektów izotopowych H/D w widmach w zakresie podczerwieni wiązań wodorowych	141
6.2.6. Konsekwencje zaproponowanego modelu teoretycznego	142
6.3. Kwasy ftalowy oraz izoftalowy	144

6.3.1. Struktury kryształów kwasów ftalowego oraz izoftalowego	145
6.3.1.1. Izotopomery h_6 [x -C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (x : 1,2; 1,3)]	145
6.3.2. Wyniki badań spektralnych kwasów ftalowego oraz izoftalowego	146
6.3.2.1. Analiza pasm ν_{O-H}	146
6.3.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D kryształów kwasów ftalowego oraz izoftalowego	148
6.3.2.3. Efekty temperaturowe obserwowane w widmach kwasów ftalowego i izoftalowego	150
6.3.2.4. Niekonwencjonalne efekty spektralne wiązań wodorowych	151
6.3.3. Rezultaty analiz kalorymetrycznych	151
6.3.3.1. Izotopomer h_6 [1,2-C ₆ H ₄ (COOH) ₂]	151
6.3.3.2. Izotopomer d_4 [1,2-C ₆ D ₄ (COOH) ₂]	152
6.3.4. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” w kryształach kwasów ftalowego oraz izoftalowego	153
6.3.5. Interpretacja wyników badań kalorymetrycznych	155
6.3.6. Podsumowanie badań kryształów kwasów ftalowego oraz izoftalowego	155
6.4. Badania kryształów molekularnych kwasów bursztynowego oraz benzenodikarboksylowych	156
7. Monocykliczne kwasy dikarboksylowe o zróżnicowanej konstytucji elektronowej	157
7.1. Kwas cykloheksano-1,4-dikarboksylowy	157
7.1.1. Struktury krystalograficzne kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego	157
7.1.1.1. Izotopomer h_{12} [1,4-C ₆ H ₁₀ (COOH) ₂]	157
7.1.2. Widma w podczerwieni kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego	159
7.1.2.1. Analiza pasm ν_{O-H}	159
7.1.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D wiązań wodorowych kryształów molekularnych kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego	159
7.1.2.3. Efekty temperaturowe widm kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego	160
7.1.3. Widma numeryczne	161
7.1.3.1. Izotopomer h_{12} [1,4-C ₆ H ₁₀ (COOH) ₂]	161
7.1.3.2. Izotopomer d_2 [1,4-C ₆ H ₁₀ (COOH) ₂]	161
7.1.4. Analiza widm w podczerwieni kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego	162
7.1.5. Interpretacja symulacji widm empirycznych	163
7.1.6. Podsumowanie badań kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego	163
7.2. Kwasy fenylene-1,4-dioctowy oraz fenylene-1,3-dioctowy	164
7.2.1. Struktury krystalograficzne wybranych izomerycznych kwasów fenylene-1,4-dioctowych	164
7.2.1.1. Izotopomery h_{10} [x -C ₆ H ₄ (CH ₂ COOH) ₂ (x : 1,4; 1,3)]	164
7.2.2. Wyniki badań izomerycznych kwasów fenylene-1,4-dioctowych	166
7.2.2.1. Analiza pasm ν_{O-H}	166
7.2.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D kryształów kwasów fenylene-1,4-dioctowego oraz fenylene-1,3-dioctowego	168
7.2.2.3. Efekty temperaturowe widm dwu izomerycznych kwasów fenylene-1,4-dioctowych	171
7.2.2.4. Efekty dichroizmu liniowego charakteryzujące widma spolaryzowane kryształów kwasu fenylene-1,3-dioctowego	173

7.2.3. Rezultaty symulacji numerycznych widm w podczerwieni	173
7.2.3.1. Izotopomery h_{10} [$x\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (x : 1,4; 1,3)]	173
7.2.3.2. Izotopomery d_2 [$x\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOD})_2$ (x : 1,4; 1,3)]	174
7.2.4. Interpretacja wyników badań spektralnych w podczerwieni wybranych układów krystalicznych	175
7.2.5. Interpretacja wyników obliczeń numerycznych	177
7.2.6. Podsumowanie badań wybranych izomerycznych kwasów fenilenodioctowych	177
7.3. Kwas fenyleno-1,4-dipropionowy	178
7.3.1. Struktura krystalograficzna kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego	179
7.3.1.1. Izotopomer h_{14} [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$]	179
7.3.2. Wyniki badań kryształów kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego	179
7.3.2.1. Analiza pasm $\nu_{\text{O-H}}$	179
7.3.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D mostków wodorowych kryształów molekularnych kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego	180
7.3.2.3. Efekty temperaturowe stwierdzone w widmach kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego	181
7.3.3. Obliczenia numeryczne widm w podczerwieni	181
7.3.3.1. Izotopomer h_{14} [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$]	181
7.3.3.2. Izotopomer d_2 [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOD})_2$]	182
7.3.4. Dyskusja eksperymentalnych widm kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego	183
7.3.5. Interpretacja widm numerycznych	184
7.3.6. Podsumowanie prac nad kwasem fenyleno-1,4-dipropionowym	185
7.4. Kwas fenyleno-1,4-diakrylowy	185
7.4.1. Widma w podczerwieni kryształów kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego	186
7.4.1.1. Analiza pasm $\nu_{\text{O-H}}$	186
7.4.1.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D kryształów kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego	186
7.4.1.3. Efekty temperaturowe widm kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego	187
7.4.1.4. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” w kryształach molekularnych kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego	188
7.4.2. Interpretacja widm kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego	188
7.4.3. Podsumowanie prac badawczych	189
7.5. Badania własności spektralnych kryształów monocyklicznych kwasów dikarboksylowych	190
8. Policykliczne aromatyczne kwasy dikarboksylowe	191
8.1. Kwasy naftalenodikarboksylowe	191
8.1.1. Struktury krystalograficzne	192
8.1.1.1. Izotopomery h_8 [$x\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$ (x : 2,6; 1,4)]	192
8.1.2. Dane ^1H oraz ^{13}C NMR	194
8.1.2.1. Izotopomery h_8 [$x\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$ (x : 1,3; 1,6; 1,5; 1,7; 2,3)]	194
8.1.3. Widma izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych	195
8.1.3.1. Analiza struktur pasm $\nu_{\text{O-H}}$	195
8.1.3.2. Wydajność podstawienia izotopowego H/D	200
8.1.3.3. Efekty podstawienia izotopowego H/D. Kryształy pasywne na wymianę H/D	201

8.1.3.4. Efekty podstawienia izotopowego H/D. Izomery umiarkowanie podatne na wymianę H/D	202
8.1.3.5. Efekty podstawienia izotopowego H/D. Kwasy wysoce podatne na wymianę H/D	205
8.1.3.6. Efekty temperaturowe	206
8.1.3.7. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu”	208
8.1.4. Analiza wyników badań kwasów naftalenodikarboksylowych	210
8.1.5. Podsumowanie badań dikwasów pochodnych naftalenu	220
8.2. Kwas antraceno-9,10-dikarboksylowy	221
8.2.1. Rezultaty badań kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego	221
8.2.1.1. Analiza własności pasm ν_{O-H}	221
8.2.1.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D wiązań wodorowych kryształów molekularnych kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego	222
8.2.1.3. Efekty temperaturowe w widmach kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego	223
8.2.1.4. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” angażujące mostki wodorowe kryształów kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego	223
8.2.2. Wnioski z badań kryształów kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego	224
8.2.3. Rekapitulacja wniosków z prac nad problematyką własności spektralnych kryształów kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego	225
8.3. Badania kwasów dikarboksylowych pochodnych naftalenu oraz antracenu – podsumowanie	225
9. Podsumowanie eksperymentalno-teoretycznych badań kryształów molekularnych wyselekcjonowanych układów	226
10. Dokonania badań	228

III. Supplement 230

11. Wyniki dodatkowych badań spektroskopowych w podczerwieni	231
11.1. Kwasy fumarowy oraz maleinowy	231
11.1.1. Struktury krystalograficzne izomerycznych kwasów butenodiowych	231
11.1.1.1. Izotopomery h_4 [(x)-C ₂ H ₂ (COOH) ₂ (x: E; Z)]	231
11.1.2. Widma w podczerwieni kwasów fumarowego oraz maleinowego	233
11.1.2.1. Analiza pasm ν_{O-H}	233
11.1.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D	235
11.1.2.3. Efekty temperaturowe obserwowane w widmach kwasów butenodiowych	236
11.1.2.4. Efekty izotopowe H/D w widmach rozcieńczonych deuteronomi kryształów kwasów butenodiowych	237
11.1.3. Rezultaty symulacji numerycznych widm empirycznych	237
11.1.3.1. Izotopomery h_4 [(x)-C ₂ H ₂ (COOH) ₂ (x: E; Z)]	237
11.1.3.2. Izotopomery d_2 [(x)-C ₂ H ₂ (COOD) ₂ (x: E; Z)]	238
11.1.4. Interpretacja wyników badań spektralnych w zakresie podczerwieni	239
11.1.5. Dyskusja wyników obliczeń numerycznych	241
11.1.6. Podsumowanie badań spektroskopowych kwasów butenodiowych	242

IV. Literatura 243

V. Curriculum vitae 253

I.
Wstep

1. Charakterystyka wiązań wodorowych

1.1. Prolegomena dysertacji doktorskiej

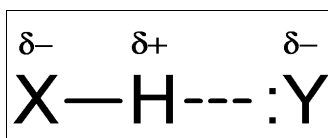
Niniejsza praca doktorska stanowi dokumentację badań wiązań wodorowych, stabilizujących sieci przestrzenne modelowych kryształów cząsteczkowych. Zaprezentowane wyniki, otrzymane metodami spektroskopii oscylacyjnej w zakresie podczerwieni, zostały zinterpretowane w świetle współczesnych teorii o charakterze ilościowym.

Problematyka dysertacji – od niemalże dziesięciu dekad obecna w nauce – stanowi istotne źródło inspiracji dociekań empiryczno-teoretycznych. W roku 1920 opublikowana została praca [1], stanowiąca kamień milowy w historii badań w tej dziedzinie, albowiem na jej kartach zdefiniowano oraz poczyniono próbę interpretacji fenomenów, wynikających z istnienia wiązań wodorowych.

Od opublikowania pracy Latimera i Rodebusha ukazało się bardzo wiele publikacji, poświęconych owym specyficznym oddziaływaniom [2 – 20]. Wiązania wodorowe, stanowiąc fundamentalny warunek życia biologicznego, pozostają odpowiedzialne za asocjację wielu układów molekularnych, zarówno prostych połączeń nieorganicznych, jak również złożonych, organicznych [21 – 30]. Problematyka ta przynależy do spektrum zainteresowań nauk interdyscyplinarnych, czerpiących z chemii oraz fizyki, koncentrujących się wokół inżynierii materiałowej [31 – 56].

Wiązanie wodorowe zdefiniować można jako specyficzne oddziaływanie pomiędzy związanym kowalencyjnie atomem wodoru i grupą akceptorową, posiadającą parę elektronową, niezaangażowaną w tworzenie wiązania konwencjonalnego [2 – 6]. Położenie atomu wodoru, formalnie protonu, w sferze oddziaływania centrum nukleofilowego, prowadzi do jego przyciągania siłami elektrostatycznymi.

Najprostszy, modelowy układ trójatomowy wiązania wodorowego ilustruje rys. 1.1 [2].



Rys. 1.1. Izolowane wiązanie wodorowe

Efektywne oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru a akceptorem protonu (grupą protonoakceptorową) zachodzi wówczas, gdy bieguny X i Y mostka wodorowego (rys. 1.1) charakteryzują się dużą, w porównaniu z atomem wodoru, elektroujemnością. Preferowanymi

centrami protonoakceptorowymi pozostają zatem atomy pierwiastków niemetalicznych, posiadające niewiążące pary elektronowe (O, N, S, F, Cl, Br, I oraz ich jony), jak również grupy z nich złożone. Szczególnie korzystnym jest połączenie atomów oraz ich ugrupowań, będących miękkimi zasadami Lewisa, poprzez mono- lub policykliczne układy aromatyczne (względnie niesprężone wiązania wielokrotne). Zaangażowanymi w rozpatrywane oddziaływania centrami protonodonatorowymi pozostają najczęściej grupy funkcyjne, zawierające względnie łatwo odszczepialne atomy wodoru ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CH}$) [2 – 10].

Makroskopowo obecność wiązań wodorowych objawia się odmiennością własności fizykochemicznych substancji o charakterze polarnym oraz niepolarnym (gazy, fazy skondensowane). Asocjaty, utrzymywane siłami wiązań wodorowych, w sieciach kryształów molekularnych pozostają zorientowane specyficznie, co wynika tak z konstytucji molekuł (klasyczne efekty steryczne), jak i oddziaływań kooperatywnych (o statycznej bądź dynamicznej naturze) [8 – 10, 14 – 20].

1.2. Klasyfikacja oddziaływań wodorowych

1.2.1. Kryteria chemiczne

1.2.1.1. Konstytucja

Obok układów najprostszych, charakteryzujących się obecnością pojedynczych grup protonodonatorowych ($\text{X}-\text{H}$) oraz protonoakceptorowych (Y), identyfikowane są zespoły wiązań wodorowych, w obrębie których grupa donorowa może oddziaływać z kilkoma centrami wiążącymi wolne pary elektronowe. Można zatem wyróżnić klasy wiązań wodorowych, różniące się ilością centrów aktywnych [2 – 5, 8 – 10]. Do najważniejszych należą:

- dwucentrowe, typu $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$, wyróżniające się największą energią oddziaływań spośród analizowanych klas wiązań wodorowych, wynikającą – w szczególności – z linearnej geometrii;
- trzycentrowe, typu $\text{X}_m-\text{H}\cdots\text{Y}$ (dwudonorowe; $m = 1, 2$) lub $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}_n$ (dwuakceptorowe; $n = 1, 2$), charakteryzujące się średnią energią oddziaływań, występujące między innymi w złożonych układach molekularnych o znaczeniu biologicznym (białka);
- czterocentrowe, typu $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}_n$ (chelatowe; $n = 1, 2, 3$), najmniej stabilne wiązania

wodorowe, słabsze od mostków trójcentrych.

1.2.1.2. Centra protonoakceptorowe oraz protonodonorowe

Ważnym kryterium klasyfikacyjnym mostków wodorowych jest charakter chemiczny tworzących je grup protonoakceptorowych i protonodonorowych. Podział ten niesie bardzo istotne konsekwencje [8 – 10, 23, 36].

Natura ich pozwala wyróżnić:

- konwencjonalne wiązania wodorowe, których grupy X konstytuowane są przez atomy pierwiastków o dużym powinowactwie elektronowym (O, S, N, F, Cl, Br, I), elektrostatycznie oddziałujące z silnie elektroujemnymi centrami Y, wykazujące wysoce regularne własności spektralne w zakresie podczerwieni (przesunięcie częstości drgań ν_{X-H} w kierunku długofalowych regionów widm);
- niekonwencjonalne wiązania wodorowe, o których naturze centrów protonoakceptorowych oraz protonodonorowych świadczą bardzo specyficzne efekty spektralne w rozpatrywanym obszarze energetycznym podczerwieni (generowanie pasm ν_{X-H} w obszarach wyższych energii, czemu towarzyszy znaczące obniżenie ich intensywności).

Tabela 1.1. Energia oddziaływań jako kryterium podziału konwencjonalnych wiązań wodorowych

Umiarkowanie silne	Silne	Bardzo silne
wiązania wodorowe konwencjonalne		
O–H...S	O–H...O–H	X ⁺ –H...A
S–H...S	N–H...O=C	[F–H...F] [–]
O–H...Cl–C	O–H...O=C	[N–H...N] ⁺

Tabela 1.2. Podział niekonwencjonalnych wiązań wodorowych ze względu na siłę oddziaływań

Umiarkowanie silne	Silne
wiązania wodorowe niekonwencjonalne	
C–H...O	O–H... π
C–H...N	N–H...N–B
C–H... π	S–H...C

1.2.2. Kryteria fizyczne

1.2.2.1. Energia wiązań

Energia oddziaływań determinujących skrajnie silnie własności fizyczne oraz chemiczne najpowszechniej występujących w przyrodzie zespołów cząsteczek – zasocjowanych molekuł H_2O w fazie ciekłej – pozostaje porównywalna, według jednej z przyjętych powszechnie klasyfikacji, z energią międzycząsteczkowych wiązań wodorowych o przeważającym charakterze elektrostatycznym [3, 6 – 10, 29 – 32].

Tabela 1.3. Charakterystyka energetyczna międzycząsteczkowych wiązań wodorowych

Kryterium	Słabe	Umiarkowanie silne	Silne
	wiązania wodorowe międzycząsteczkowe		
$E [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$E < 17$	$17 < E < 63$	$E > 63$
Rodzaj	dyspersyjne	elektrostatyczne	kowalencyjne
$r_{\text{X-H}\cdots\text{Y}} [-]$	$r_{\text{H}\cdots\text{Y}} \gg r_{\text{X-H}}$	$r_{\text{H}\cdots\text{Y}} > r_{\text{X-H}}$	$r_{\text{H}\cdots\text{Y}} \approx r_{\text{X-H}}$
$r_{\text{X}\cdots\text{Y}} [\text{\AA}]$	$3,0 < r_{\text{X}\cdots\text{Y}} \leq 4,0$	$2,5 \leq r_{\text{X}\cdots\text{Y}} \leq 3,0$	$2,0 \leq r_{\text{X}\cdots\text{Y}} < 2,5$
$r_{\text{H}\cdots\text{Y}} [\text{\AA}]$	$2,5 < r_{\text{H}\cdots\text{Y}} \leq 3,0$	$1,5 \leq r_{\text{H}\cdots\text{Y}} \leq 2,5$	$1,0 \leq r_{\text{H}\cdots\text{Y}} < 1,5$
$\Delta r_{\text{X-H}} [\text{\AA}]$	$0,01 \leq \Delta r_{\text{X-H}} < 0,02$	$0,02 \leq \Delta r_{\text{X-H}} \leq 0,06$	$0,06 < \Delta r_{\text{X-H}} \leq 0,25$
$\varphi_{\text{X-H}\cdots\text{Y}} [^\circ]$	$\varphi_{\text{X-H}\cdots\text{Y}} > 90$	$\varphi_{\text{X-H}\cdots\text{Y}} > 120$	$160 < \varphi_{\text{X-H}\cdots\text{Y}} < 190$
$\Delta \nu_{\text{X-H}\cdots\text{Y}} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta \nu_{\text{X-H}\cdots\text{Y}} < 300$	$300 \leq \Delta \nu_{\text{X-H}\cdots\text{Y}} \leq 500$	$\Delta \nu_{\text{X-H}\cdots\text{Y}} > 500$
$\delta [\text{ppm}]$	–	$\delta < 15$	$15 \leq \delta \leq 25$
Przykład	$\text{C-H}\cdots\text{O}$	$\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$	$[\text{F-H}\cdots\text{F}]^-$

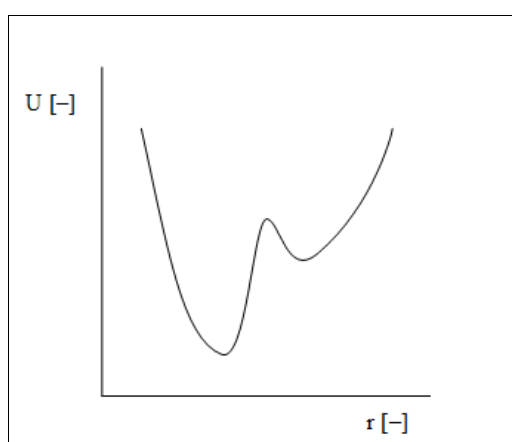
1.2.2.2. Krzywe energii potencjalnej

Energia potencjalna oscylujących protonów wiązań wodorowych zależna jest od własności wykazywanych przez atomy X i Y. Z uwagi na zmienność opisującego ruch potencjału, można wyróżnić różnorakie przypadki [8 – 10].

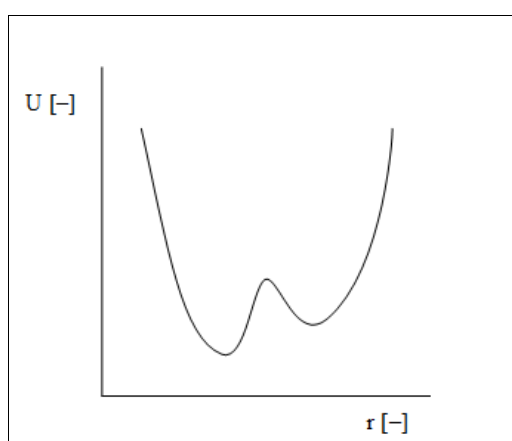
- Wiązania wodorowe asymetryczne. Kształt krzywych energii potencjalnej, posiadających dwa minima o odmiennej głębokości (rys. 1.2), jest uwarunkowany znaczną różnicą elektroujemności atomów tworzących wiązania wodorowe. Prawdopodobieństwo wzrostu energii potencjalnej jest zależne od względnej różnicy wysokości barier oraz od

temperatury, w jakiej przejścia następują, a od której uzależniony jest stopień obsadzenia poziomów oscylacyjnych. Zmiana elektroujemności atomów X i Y wpływa na wartość siły oddziaływań, a zatem na długość wiązań. Odnajduje to odbicie w modyfikacji przebiegu krzywych energii potencjalnej, ponieważ różnice intensywności pomiędzy punktami przejścia minimalizują się (rys. 1.3).

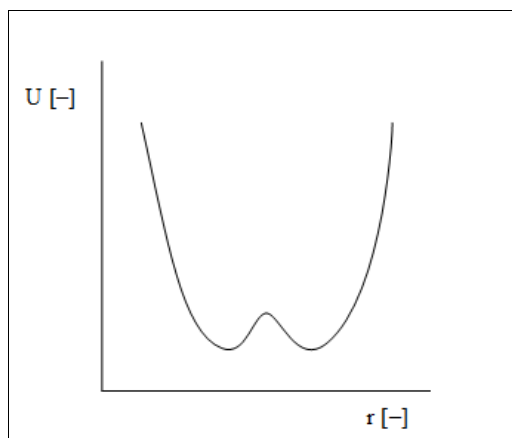
- Wiązania wodorowe symetryczne. W przypadku niewielkich różnic elektroujemności (lub ich braku) wykazywanych przez atomy tworzące analizowane mostki, krzywe energii potencjalnej cechują się obecnością dwu minimów równoważnych, oddzielonych niską barierą (rys. 1.4). Dla wiązań najsilniejszych charakterystyczna jest krzywa o szerokim minimum (rys. 1.5).



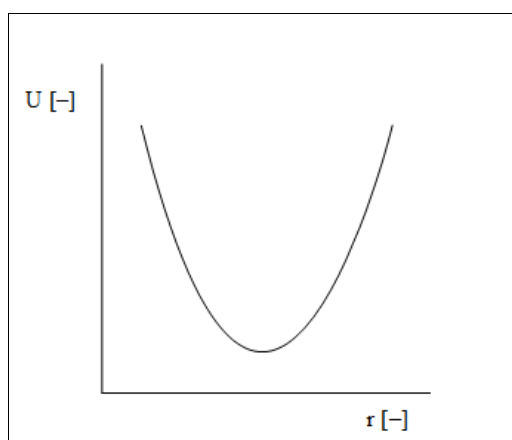
Rys. 1.2. Krzywa energii potencjalnej asymetrycznych wiązań wodorowych, charakteryzująca się obecnością wysokiej bariery, rozdzielającej minima o różnych głębokościach



Rys. 1.3. Wykres energii potencjalnej dla mostków wodorowych asymetrycznych; uwagę zwraca niska bariera energetyczna, rozgraniczająca płytkie minima



Rys. 1.4. Krzywa energii potencjalnej o równoważnych minimach dla umiarkowanie silnych, symetrycznych mostków



Rys. 1.5. Typowy dla silnych wiązań wodorowych o symetrycznej konstytucji paraboliczny przebieg krzywej energii potencjalnej

1.3. Efekty izotopowe H/D

1.3.1. Efekty fizykochemiczne

W wyniku zastąpienia w molekułach H_2O protonów przez deuterony, otrzymuje się tak zwaną „wodę ciężką” (D_2O). Ponieważ podstawienie izotopowe H/D w cząsteczkach H_2O istotnie wpływa na fizykochemiczne własności tej substancji, toteż z punktu widzenia fizyko- oraz biochemii stanowi to impuls do badań D_2O jako środowiska reakcji chemicznych, odgrywających kluczową rolę w procesach metabolicznych [21 – 30].

Tabela 1.4. Zestawienie wybranych wielkości fizykochemicznych H₂O i D₂O

Wielkość	H ₂ O	D ₂ O
T_i [K]	273,15	276,96
T_w [K] (p [Pa] = 101325)	373,12	374,57
d^{298} [kg · m ⁻³]	997,04	1104,4
η^{298} [Pa · s]	$8,905 \cdot 10^{-4}$	$1,103 \cdot 10^{-3}$
γ^{298} [J · m ⁻²]	$7,198 \cdot 10^{-2}$	$7,192 \cdot 10^{-2}$
μ^{298} [C · m]	$6,1863 \cdot 10^{-30}$	$6,2376 \cdot 10^{-30}$
n_D^{298} [–] (λ [nm] = 589,3)	1,33288	1,32792
ε^{298} [–]	78,38	78,08
ΔH_f° [kJ · mol ⁻¹]	-285,83	-294,60
ΔG_f° [kJ · mol ⁻¹]	-237,19	-234,55
S° [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	69,95	45,95
C_p^{298} [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	75,30	84,3

Różnice wartości parametrów fizykochemicznych H₂O i D₂O, których wybór zestawiono w tabeli 1.4 [57 – 61], w klasycznym ujęciu przypisuje się czynnikowi masowemu [2, 5, 7]. Konsekwencją rozważanej wymiany izotopowej H/D jest zwiększenie długości mostków wodorowych, co jest równoznaczne z ich osłabieniem w porównaniu z izotopowo czystymi wiązaniami wodorowymi [2, 3, 5, 28, 32, 36 – 46, 62 – 65]. Specyficzne efekty izotopowe obserwowane są jednakże nie tylko w trakcie badań prostych, nieorganicznych układów molekularnych [66 – 74].

1.3.2. Efekty biochemiczne

Mikroorganizmy (bakterie, pierwotniaki) zdolne są do adaptacji w środowiskach opartych o D₂O. Potwierdzona została nie tylko zdolność przystosowania się bakterii do pożywek niebazujących na H₂O, ale i podwyższona odporność na wpływ niekorzystnych bodźców. Zauważono, że możliwym jest egzystowanie bakterii w środowiskach o zawartości D₂O większej niż 90% (V/V). Proste organizmy wielokomórkowe wykazują obniżoną zdolność adaptacyjną. Zdolne są do egzystencji w roztworach D₂O, których wartości stężeń nie przekraczają 80% (V/V). Proces adaptacyjny ma charakter odwracalny [75 – 79].

Niewielkie pozostają wartości progowe stężeń roztworów D_2O , które w znaczący sposób nie wpływają na przebiegi procesów metabolicznych istot stojących na wysokim szczeblu rozwoju. Wraz z przyjęciem dawki D_2O równoważnej jednej piątej masy ciała, obserwuje się symptomy zachwiania homeostazy. Długotrwałe narażenie na wpływ D_2O skutkuje trwałymi zmianami w funkcjonowaniu układów limfatycznego oraz nerwowego, jak i zaburzeniem pracy organów wydzielania wewnętrznego [75 – 89]. Tlenek deuteru wywiera negatywny wpływ na procesy replikacji informacji genetycznej, czego przejawem jest przyspieszenie procesów starzenia się organizmów. Stosowanie D_2O w dawkach terapeutycznych przynosi jednakże efekty w walce z nowotworami [75 – 78, 90 – 94].

Obserwowane w badaniach nad materią ożywioną makroskopowe efekty biochemiczne, rozpatruje się na gruncie termodynamiki fenomenologicznej [95 – 98]. Analiza owej problematyki w ujęciu standardowym, bazującym na prostym przybliżeniu mechanistycznym (oscylator harmoniczny), okazuje się dalece niewystarczająca [4, 24, 36 – 39]. Sugeruje to zatem konieczność wzięcia pod uwagę czynników zależnych od dynamiki chmur elektronowych [11 – 20].

Badania wiązań wodorowych zostały w sposób poważny wsparte przez włączenie do aparatu teoretycznego efektów kwantowych [4, 99 – 102]. Wydaje się owe podejście najefektywniejsze w przypadku umiarkowanie długich wiązań wodorowych.

1.4. Kompleksowość natury wiązań wodorowych

Wiązania wodorowe były pierwotnie rozumiane jako wariant oddziaływań coulombowskich [5]. Przekonanie to wynikało z faktu, iż zaangażowane w tworzenie wiązań kowalencyjnych atomy wodoru nie są zdolne do uwspólniania wiążących par elektronowych. Zaletą modelu elektrostatycznego jest przewidzenie z dostateczną tolerancją geometrii wiązań wodorowych. Argumentem potwierdzającym dodatkowo jego prawidłowość jest zależność energii wiązań wodorowych od elektroujemności centrów protonoakceptorowych [6].

Rozwój teoretycznych metod chemii przyniósł rozszerzenie stosowanego modelu o wkład związany z przeniesieniem ładunku [6 – 10]. Całkowitą energię wiązań wodorowych przedstawić można w postaci rozwinięcia w ramach rachunku zaburzeń [7, 10, 99 – 104]. Składa się ono z pięciu członów, opisujących wkłady do całkowitej energii mostków wodorowych o charakterze:

- elektrostatycznym;
- dyspersyjnym;

- polaryzacyjnym;
- wymiennym;
- transferowym.

Udział każdego z inkrementu jest zależny od własności chemicznych atomów (grup) X i Y, czyli pośrednio od długości wiązań wodorowych. Wkład stabilizujących oddziaływań elektrostatycznych jest największy w przypadku wiązań najsilniej spolaryzowanych. Miękkie zasady Lewisa, tworzące wiązania umiarkowanie silne, sprzyjają zachodzeniu oddziaływań związanych z przeniesieniem ładunku pomiędzy orbitalami.

1.5. Statyczne oddziaływania kooperatywne

Problem nieaddytywnego charakteru wielkości fizykochemicznych obecny jest w wielu gałęziach chemii [36 – 39]. Zagadnienie to, w świetle oddziaływań międzycząsteczkowych, przejawia się w wykazywaniu przez złożone układy odmiennych własności w porównaniu z tworzącymi je składnikami, co jest następstwem różnic pomiędzy globalnymi wartościami energii wiązań a sumą energii indywidualnych wiązań rozważanych układów. Własność tę określa się mianem „kooperatywności” [6 – 10, 36 – 41]. W aspekcie badań empirycznych oraz teoretycznych kluczowym jest poznanie i zrozumienie przyczyn owego fenomenu, którego sens fizyczny pozostaje utożsamiany z oddziaływaniami rezonansowymi [8 – 16, 29 – 32, 99 – 108].

Kooperatywność charakteryzuje także wiązania wodorowe. Energia całkowita trójcząsteczkowego konglomeratu mostków wodorowych dana jest wyrażeniem [6, 106]

$$E(n) = \sum_i^n E_i + \sum_i^n \sum_j^n E_{ij} + \sum_i^n \sum_j^n \sum_k^n E_{ijk} \quad , \quad (1.1)$$

gdzie

n	liczba wiązań wodorowych;
E_i	energia molekuly izolowanej ($i = 1$);
E_{ij}	energia oddziaływań kooperatywnych dwóch molekuł ($j > i$);
E_{ijk}	energia oddziaływań kooperatywnych trzech molekuł ($k > j > i$).

Zasięg oddziaływań kooperatywnych nie jest ograniczony wyłącznie do skupisk blisko zlokalizowanych wiązań wodorowych. Jednym z czynników wpływających na wskazany parametr jest natura chemiczna kowalencyjnie związanych atomów, tworzących grupy stabilizowane wiązaniami wodorowymi [6, 10]. Wyróżnia się zatem:

- oddziaływania kooperatywne za pośrednictwem wiązań pojedynczych (σ), typowe dla ugrupowań X–H (X = O, N, S);
- oddziaływania kooperatywne poprzez wiązania wielokrotne (π), charakterystyczne dla grup karbonylowych kwasów karboksylowych oraz amidów.

Statyczne oddziaływania kooperatywne odpowiedzialne są za stabilizację powszechnie występujących w przyrodzie układów molekularnych: węglowodanów, kwasów nukleinowych oraz białek [6 – 10, 21 – 30, 101, 103, 104]. Fenomen kooperatywności układów wiązań wodorowych stanowi przedmiot teoretycznych oraz eksperymentalnych prac badawczych [109 – 119]. Oddziaływania kooperatywne o charakterze dynamicznym, determinowane zastąpieniem protonów sieci kryształów molekularnych deuteronami, stanowią interesującą gałąź owych badań [120 – 135].

1.6. Kryształy molekularne związane wodorowo

1.6.1. Charakterystyka układów krystalicznych

Występujące w stanie gazowym bądź ciekłym substancje czyste tworzą najczęściej centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych. Wyższe oligomery cykliczne oraz połączenia łańcuchowe – w tym dimerów – są spotykane rzadziej, w przeciwieństwie do zespołów stabilizujących kryształy molekularne [32, 36, 40, 136 – 152].

Konsekwencją zachodzenia oddziaływań van der Waalsa jest wykazywanie przez obecne w sieciach krystalicznych molekuly tendencji do tworzenia międzycząsteczkowych kontaktów o krótkich zasięgach. Wiąże się z tym konieczność skupienia cząsteczek kryształów molekularnych w sposób optymalny, to jest zapewniający ich możliwie najściślejsze skoncentrowanie. Rozpatrywanie atomów jako kul o promieniach skorygowanych o zasięgi oddziaływań międzycząsteczkowych stanowi podstawę owego modelu. Zajęcie przez cząsteczki kryształów pozycji równowagowych pozwala na minimalizację energii potencjalnej układów. Skupienie molekuł w kryształach, wyczerpujące wymóg utworzenia możliwie największej liczby kontaktów międzycząsteczkowych, rzutuje na ich własności koordynacyjne [36 – 44, 138 – 142]. Cząsteczki

związków organicznych konstytuują kryształy molekularne o ograniczonej różnorodności przestrzennej. Wynika to z faktu tworzenia przez gęsto upakowane molekuly sieci wysokosymetrycznych. Następstwem tego jest przynależność zdecydowanej większości kryształów do układu jednoskośnego ($P2_1/c$) [137, 140 – 143].

Tendencja do tworzenia w fazie stałej przestrzennie zorientowanych wiązań wodorowych pozwala, na drodze rejestracji widm spolaryzowanych, badać klasyczne oraz niekonwencjonalne efekty spektralne. Zastosowanie promieniowania spolaryzowanego umożliwia, dzięki narzuceniu przez stan krystaliczny ścisłej orientacji wektorów momentów przejść do wzbudzonych stanów oscylacyjnych drgań ν_{X-H} , uzyskanie widm, których pasma różnią się intensywnościami integralnymi oraz częstościami. Stanowi to cenne źródło informacji o dynamice mostków, w szczególności o sprzężeniach elektronowo-oscyłacyjnych w obrębie asocjatów [120 – 130].

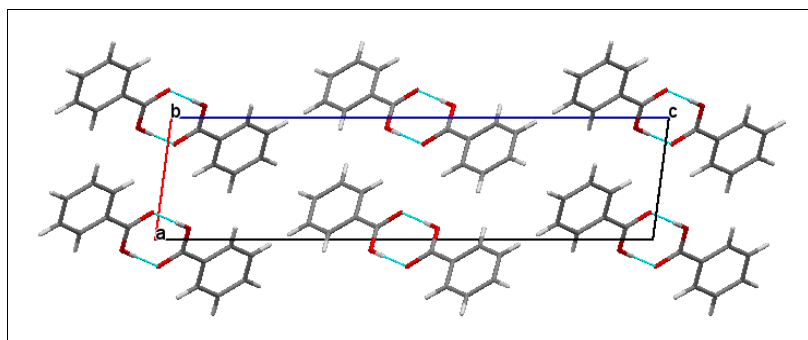
Spektralnym następstwem związania molekuł w sieciach krystalicznych jest, obok charakterystycznej modyfikacji obwiedni pasm (zmiana szerokości połówkowych oraz położenia), ich statyczne rozszczepienie, świadczące o degeneracji drgań. Osłabieniu ulegają ponadto reguły wyboru przejść do stanów wzbudzonych [13, 140, 142, 153]. Komplikacja widm w podczerwieni kryształów może być wynikiem występowania w ich sieciach molekuł symetrycznie nierównoważnych. W wyniku absorpcji promieniowania zdegenerowane poziomy energetyczne ulegają rozszczepieniom korelacyjnym, przy czym liczba generowanych pasm równa jest liczbie cząsteczek symetrycznie nierównoważnych [140 – 143, 153]. Analiza widm spolaryzowanych pozwala na identyfikację korelacyjnie rozszczepionych pasm [126 – 130, 142].

1.6.2. Kwasy karboksylowe

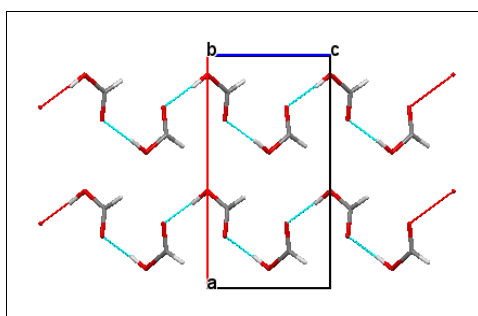
Z racji stanu rozwoju eksperymentalnych metod badawczych, badania kryształów molekularnych w aspekcie fenomenu wiązań wodorowych ograniczone były pierwotnie do fazy gazowej [2 – 5, 9 – 12, 62]. Rozwój metod bazujących na oddziaływaniu materii z promieniowaniem podczerwonym pozwolił na badania układów w fazie ciekłej [57, 58, 62 – 64], jednakże poznanie natury konglomeratów wiązań wodorowych w stanie stałym przede wszystkim zawdzięcza się osiągnięciom krystalografii rentgenowskiej [57 – 59].

Na drodze badań rentgenograficznych dowiedziono, iż wodorowe asocjaty kwasów monokarboksylowych nie wyróżniają się niezmienną konstytucją [3 – 10]. Analiza ich struktur krystalograficznych pozwala wyróżnić dwa fundamentalne motywy: cykliczny dimer, posiadający środek symetrii, jak i łańcuch, stabilizowany pojedynczymi mostkami. Związkami modelowymi,

w których sieciach krystalicznych zidentyfikować można wskazane motywy strukturalne są, odpowiednio, kwasy benzenokarboksylowy (benzoesowy) [154 – 159] oraz metanowy (mrówkowy) [160 – 162]. Projekcje sieci przestrzennych kryształów cząsteczkowych kwasów benzoesowego (rys. 1.6) [155] oraz mrówkowego (rys. 1.7) [161] stanowią reprezentatywne przykłady występujących najpowszechniej klas asocjatów wodorowych [6, 147].

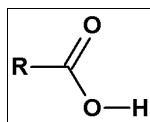


Rys. 1.6. Sieć przestrzenna kryształów kwasu benzoesowego rzutowana względem osi *b*

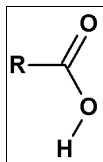


Rys. 1.7. Projektcja sieci krystalicznej kwasu mrówkowego prostopadle do płaszczyzny *ac*

Szczególnie rozpowszechnionymi w przyrodzie są układy molekularne, których motywem strukturalnym w sieciach krystalicznych pozostaje centrosymetryczny dimer cykliczny wiązań wodorowych [6, 147]. Stanowi to konsekwencję wykazywania przez cząsteczki kwasów monokarboksylowych tendencji do utrwalania konformacji synklinanej (*gauche*). Powstawanie łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych jest następstwem uprzywilejowania konformacji antyperiplanarnej (*anti*). Proces ten jest energetycznie niekorzystny [147, 163]. Schematyczne zaprezentowanie konformerów *gauche* (rys. 1.8) oraz *anti* (rys. 1.9) molekuł kwasów monokarboksylowych pozwala zaakcentować ich zaangażowanie w tworzenie określonych zespołów wiązań wodorowych [164, 165].

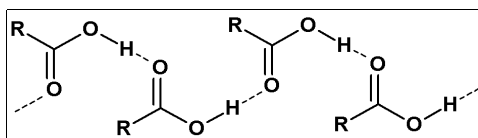


Rys. 1.8. Ogólny wzór molekuł kwasów monokarboksylowych w konformacji *gauche*

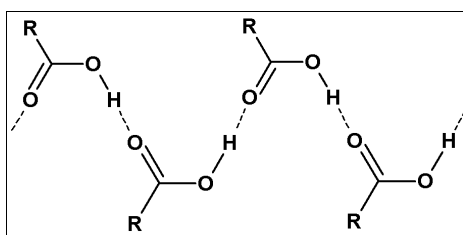


Rys. 1.9. Symboliczna struktura cząsteczek homologicznych kwasów monokarboksylowych w konformacji *anti*

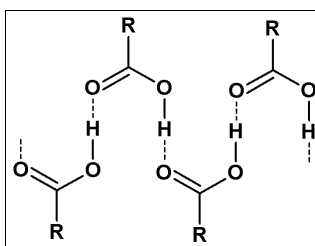
Połączenia łańcuchowe o odmiennych wariantach konformacji *gauche* występują rzadko. Podobieństwo struktur krystalograficznych najprostszych kwasów monokarboksylowych [160, 166] pozwala przypisać je konformacji przedstawionej na rys. 1.10. Motyw ten występuje, w porównaniu do zaprezentowanych na rys. 1.11 i 1.12, a charakterystycznych dla wybranych układów chiralnych, względnie często. Konformacja *anti* (rys. 1.13 i 1.14) jest, obok układów łańcuchowych oraz mieszanych (rys. 1.15), typowa dla mostków wewnątrzcząsteczkowych [163, 167, 168].



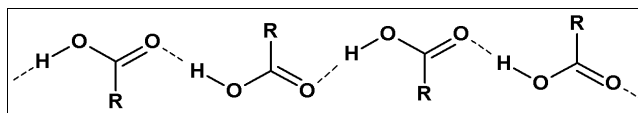
Rys. 1.10. Łańcuchy konstytuowane przez molekuły kwasów monokarboksylowych w konformacji *gauche* (wariant I)



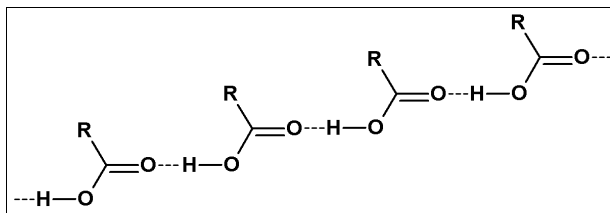
Rys. 1.11. Wodorowo zasocjowane molekuły kwasów monokarboksylowych w konformacji *gauche* (wariant II)



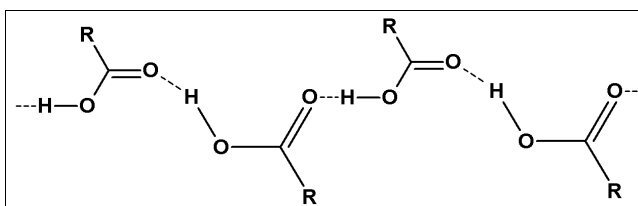
Rys. 1.12. Konglomerat łańcuchowy cząsteczek kwasów monokarboksylowych w konformacji *gauche* (wariant III)



Rys. 1.13. Zespół zasocjowanych molekuł kwasów monokarboksylowych w konformacji *anti* (wariant I)



Rys. 1.14. Łańcuch cząsteczek kwasów monokarboksylowych w konformacji *anti* (wariant II)



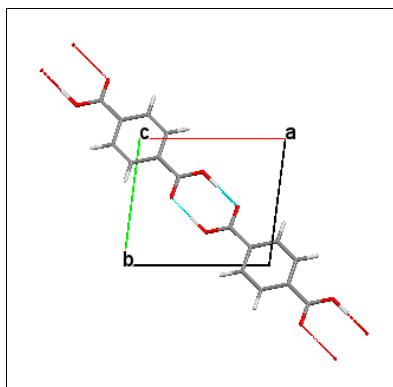
Rys. 1.15. Molekuły w konformacji *gauche-anti* kwasów monokarboksylowych, spajane wiązaniami wodorowymi

Tendencja molekuł kwasów monokarboksylowych do tworzenia odmiennych konstytucyjnie asocjatów wodorowych, dimerów bądź łańcuchów, przypisywana jest przede wszystkim naturze podstawników, obecnych w bezpośrednim sąsiedztwie grup funkcyjnych [147]. Nieczęste występowanie łańcuchowo skupionych mostków wodorowych stanowi konsekwencję głównie znacznego wpływu efektów sterycznych. Powstawanie cyklicznych dimerów centrosymetrycznych wynikać ma natomiast z marginalizacji wpływu obecnych w ich sąsiedztwie atomów bądź ugrupowań [10, 22, 23, 103, 147, 169 – 175].

Molekuły alifatycznych kwasów α,ω -dikarboksylowych wykazują dążność do tworzenia specyficznych pod względem budowy asocjatów wodorowych, łączących strukturalne cechy cyklicznych dimerów oraz łańcuchów [7, 10, 155, 161, 164]. Charakterystycznym jest bowiem dla wskazanej grupy związków tworzenie agregatów łańcuchowych, stabilizowanych cyklicznymi dimerami wiązań wodorowych. Zespoły takie konstytuują sieci przestrzenne kryształów molekularnych najważniejszego spośród aromatycznych kwasów dikarboksylowych – kwasu benzeno-1,4-dikarboksylowego (tereftalowego) [164 – 166], których projekcję ilustruje rys. 1.16 [164].

Potrzebą poznania oraz podjęciem próby interpretacji konsekwencji spektralnych w podczerwieni połączenia cech strukturalnych asocjatów dwu wskazanych klas, charakteryzujące kwasy dikarboksylowe, inspirowane jest powstanie niniejszej dysertacji, wypełniającej lukę

podjętego wątku badawczego.



Rys. 1.16. Struktura kryształów kwasu tereftalowego, przedstawiona w projekcji prostopadłej do płaszczyzny *ab*

2. Metody badania wiązań wodorowych

Powstawaniu wiązań wodorowych towarzyszy wiele efektów, badanie których pozwala pośrednio na ilościową ocenę wpływu asocjacji na bilanse energetyczne analizowanych układów cząsteczkowych. Anomalia te w szczególności obserwowane są w trakcie badań zjawisk koligatywnych oraz procesów transportu [7 – 10, 57 – 61, 169, 170].

Z racji stanu zaawansowania metod chemii teoretycznej, najważniejsze narzędzia badawcze wiązań wodorowych przynależą do domeny empirycznej. Istotną klasę metod eksperymentalnych stanowią, z uwagi na chronologiczne pierwszeństwo, wyzyskujące zmienność intensywności emisji, absorpcji bądź rozproszenia promieniowania elektromagnetycznego od jego energii. Są to zatem metody spektroskopowe [36 – 40].

Wyróżnia się spektroskopie:

- w zakresie podczerwieni;
- Ramana;
- w zakresach widzialnym i nadfioletu;
- jądrowego rezonansu magnetycznego;
- jądrowego rezonansu kwadrupolowego;
- nieelastycznego rozpraszania neutronów.

Do klasy metod spektroskopowych nie przynależą te, które wykorzystywane są szeroko w klasycznej chemii fizycznej oraz rentgenografii strukturalnej. Aczkolwiek użyteczne, metody niespektroskopowe nie stanowią optymalnych narzędzi do badań dynamicznych oddziaływań wiązań wodorowych [36, 39, 57 – 59].

Wśród niespektroskopowych metod identyfikacji wiązań wodorowych, stosowanych obecnie najszerzej, wyróżnić należy między innymi:

- rentgenografię;
- neutronografię;
- kalorymetrię.

W badaniach wiązań wodorowych na gruncie teoretycznym wykorzystuje się najczęściej metody wariacyjne. Podyktowane jest to – przy zwiększonej dostępności komputerów odpowiedniej klasy – uwzględnieniem korelacji elektronowych. Odróżnia to zatem metody wariacyjne od bazujących na przybliżeniu jednoelektronowym.

Poważnym, immanentnym ograniczeniem metod teoretycznych jest prowadzenie obliczeń

z uwzględnieniem separacji ruchów jąder i elektronów w cząsteczkach. Niemożliwym jest zatem, pomimo imponującego rozwoju chemii teoretycznej, wykluczenie z pola badań wiązań wodorowych metod empirycznych [99 – 102, 109, 110, 171].

2.1. Spektroskopia w zakresie podczerwieni

Podczerwień obejmuje szeroki zakres spektralny (λ [m] $\approx 10^{-6} - 10^{-2}$). W obszarze tym można, ze względu na wartości energii przejść widmowych, wyróżnić arbitralnie podczerwień bliską (ν [cm⁻¹] $\approx 10^3 - 10^4$), właściwą (ν [cm⁻¹] $\approx 10^2 - 10^3$) oraz daleką (ν [cm⁻¹] $\approx 10^1 - 10^2$) [36]. Największe znaczenie w dziedzinie badań układów molekularnych ma podczerwień bliska oraz właściwa, ponieważ generowanie widm oscylacyjnych jest efektem wzbudzania molekuł promieniowaniem o energiach wskazanych zakresów. W przypadku badań wodorowo związanych układów molekularnych, obszar ten obejmuje praktycznie wyłącznie domenę podczerwieni właściwej. Ponieważ celem badań wiązań wodorowych jest zrozumienie natury efektów wynikających z kooperatywnego charakteru ich oddziaływań, wydaje się uzasadnionym analizowanie spektralnego zachowania ich układów skondensowanych, w szczególności kryształów molekularnych. Z tej racji nieużytecznym pozostaje długofalowy zakres podczerwieni, ponieważ energia jego wzbudza rotacje cząsteczek [36 – 39, 58, 62].

Wpływ obecności wiązań wodorowych może być zidentyfikowany dzięki specyficznym modyfikacjom pasm, będących atrybutami drgań wiązań, zaangażowanych w tworzenie mostków. Rozpatrując oscylacje walencyjnych grup X–H, współtworzących wiązania wodorowe, w zarejestrowanych w obszarze podczerwieni widmach obserwuje się [36 – 39]:

- pasma ν_{X-H} o silnie wykształconych strukturach subtelných;
- obniżenie wartości częstości ($\Delta\nu$) pasm ν_{X-H} ;
- wzrost wartości intensywności pasm ν_{X-H} w ekstremum (I_{\max});
- istotny wzrost wartości intensywności integralnych (I_{∞}) pasm ν_{X-H} ;
- znaczny wzrost wartości szerokości połówkowych ($\Delta\nu_{1/2}$) pasm ν_{X-H} .

Obniżenie wartości energii drgań ν_{X-H} jest, w ramach przybliżenia oscylatora harmonicznego, konsekwencją obniżenia wartości stałych siłowych odpowiednich wiązań, czego następstwem jest z kolei wzrost ich średnich długości. Wydłużenie wiązań prowadzi jednakże do znacznych odstępstw od wyidealizowanego opisu zjawiska. Zachodzenie drgań anharmonicznych rzutuje na szerokość połówkową stowarzyszonych pasm. Jednoczesny wzrost polarności wiązań

kowalencyjnych powoduje, obok ujawniania się struktur subtelnych, zwiększenie powierzchni ograniczonych ich obwiedniami [6 – 9, 36, 38, 39, 99 – 102].

Analizując problem generowania widm w zakresie podczerwieni związanych wodorowo cząsteczek przez pryzmat zmian energii oscylacji stabilizujących je mostków, rozpatrzyć należy również drgania inne niż rozciągające wiązania atomowe oraz wodorowe. Charakterystyczne dla diskutowanych układów molekularnych oscylacje zestawiono w tabeli 2.1 [36 – 41].

Tabela 2.1. Charakterystyka energetyczna drgań normalnych wiązań wodorowych

Drganie	ν_{X-H}	$\nu_{X\cdots Y}$	δ_{X-H}	$\delta_{X\cdots Y}$	$\gamma_{X-H\cdots Y}$
E [cm ⁻¹]	$1750 < E < 3700$	$50 < E < 650$	$1700 < E < 1800$	$E < 50$	$450 < E < 950$

Należy zauważyć, iż powstawaniu wiązań wodorowych towarzyszą zmiany położenia pasm odpowiadających nie tylko drganiom rozciągającym, ale również zginającym. Ponieważ najistotniejsze efekty spektralne, wynikające z realizacji diskutowanych oddziaływań ujawniają się w wysokoenergetycznych regionach widm z zakresu podczerwieni, analiza pasm deformacyjnych mostki wodorowe, w szczególności przypisywanych drganiom pozapłaszczyznowym, jest zabiegiem nieefektywnym. Istotnym czynnikiem wykluczającym analizę widm w obszarach długofalowych jest koincydencja spektralna. Ponadto, z uwagi na stosowane rozwiązania optyczne, niskoenergetyczne obszary widm są silnie zniekształcone [36, 38].

Ponieważ praca niniejsza koncentruje się na problematyce własności spektralnych w zakresie podczerwieni kwasów dikarboksylowych, istotnym wydaje się wskazanie kluczowych kwestii, akcentujących specyfikę badawczą diskutowanej klasy związków na tle zagadnień właściwych dla stosowanej metody.

Kwasy karboksylowe stanowią szczególnie ważną, z punktu widzenia spektroskopii w podczerwieni, klasę związków chemicznych. Zaangażowanie grup hydroksylowych ich molekuł w tworzenie asocjatów wodorowych powoduje drastyczną modyfikację pasm ν_{O-H} widm w analizowanym zakresie energetycznym. Zarejestrowane dla próbek skondensowanych – w fazie stałej bądź w umiarkowanie stężonych roztworach – widma charakteryzują się bowiem obecnością znacznie poszerzonych pasm. Występujące w zakresie częstości ν [cm⁻¹] $\approx 2550 - 3350$ pasma ν_{O-H} generowane są przez drgania w obrębie centrosymetrycznych dimerów cyklicznych. Pasma przesunięte są wówczas silnie w kierunku długofalowych obszarów widm, ponieważ – jak wskazują wyniki badań spektralnych substancji w fazie gazowej bądź rozcieńczonych roztworach na bazie rozpuszczalników niepolarnych – obecność niezasocjowanych grup hydroksylowych skutkuje generowaniem analizowanych pasm w obszarach o ν [cm⁻¹] > 3500 . W podczerwonych widmach

dimerów kwasów karboksylowych obecne są ponadto pasma, będące atrybutami spektralnymi drgań zginających grup hydroksylowych w płaszczyźnie molekuł ($\delta_{\text{O-H}}$; ν [cm^{-1}] $\approx 1400 - 1450$) oraz poza nią ($\gamma_{\text{O-H}}$; ν [cm^{-1}] $\approx 870 - 970$). Analiza pasm $\delta_{\text{O-H}}$ i $\gamma_{\text{O-H}}$ ustępuje wadze badań pasm $\nu_{\text{O-H}}$ [38, 176 – 199].

Specyficzna dla związków karbonylowych, nieobarczona koincydencjami, jest absorpcja w zakresie częstości drgań $\nu_{\text{C=O}}$. Znaczna intensywność rzeczonych pasm charakterystyczna jest dla widm kwasów nasyconych (ν [cm^{-1}] $\approx 1700 - 1730$), α,β -nienasyconych (ν [cm^{-1}] $\approx 1680 - 1720$) oraz aromatycznych (ν [cm^{-1}] $\approx 1680 - 1700$). Cecha ta okazuje się szczególnie przydatna w badaniach jakościowych (z uwzględnieniem analizy pasm $\nu_{\text{O-H}}$). Należy zauważyć, iż widma w zakresie podczerwieni kwasów karboksylowych, wykazujących tendencję do tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, charakteryzują się obecnością pasm $\nu_{\text{C=O}}$ w obszarach długofalowych (ν [cm^{-1}] < 1680).

Konsekwencją wprowadzenia atomów fluorowców w pozycje bezpośrednio sąsiadujące z grupami funkcyjnymi jest przesunięcie pasm $\nu_{\text{C=O}}$ do obszarów spektralnych o wyższych wartościach częstości. W przypadku α -halogenokwasów analizowane pasma zidentyfikować można bowiem w zakresie ν [cm^{-1}] $\approx 1720 - 1740$, jednakże w widmach podczerwonych alifatycznych ketonów pasma $\nu_{\text{C=O}}$ obecne są w obszarze ν [cm^{-1}] $\approx 1700 - 1720$. Zmienność wartości energii pasm $\nu_{\text{C=O}}$ zależy zatem od skali efektów indukcyjnych i mezomerycznych, angażujących bogate w elektrony ugrupowania sąsiadujące z grupami karbonyłowymi, w szczególności centra π -elektronowe.

Wpływ wiązań wodorowych na obecne w widmach z zakresu podczerwieni kwasów karboksylowych pasma, generowane przez grupy metylowe, metanodiolowe (metylenowe) oraz metanotriolowe (metylidynowe) nie jest, w większości przypadków badanych układów, analizowany. Wynika to ze zmienności regionów spektralnych ich występowania, jak również z nakrywania przez intensywniejsze pasma innych drgań, przede wszystkim $\nu_{\text{O-H}}$ [38, 196 – 199].

Cykliczny dimer wiązań wodorowych stanowi dogodny układ modelowy w badaniach spektroskopowych. Pionierskie prace [2 – 7] z tej dziedziny, których celem było odnalezienie oraz zrozumienie korelacji pomiędzy zmiennością pasm $\nu_{\text{O-H}}$ a konstytucją molekuł, obejmowały układy najprostsze. Badaniami objęto monokarboksylowe kwasy o łańcuchach alkilowych oraz alkenyloowych, jak również nasycone kwasy dikarboksylowe. Ponieważ próbki analizowanych związków pozostawały w trzech stanach skupienia, możliwym było, obok modyfikacji składu izotopowego ich molekuł, badanie własności spektralnych w zmiennych warunkach fizykochemicznych. Godnym podkreślenia pozostaje fakt, iż otrzymywane wówczas wyniki skłaniały badaczy do traktowania kryształów molekularnych najprostszych kwasów

monokarboksylowych jako reprezentatywne układy modelowe. Jednakże wachlarz efektów spektralnych, związanych z wymianą izotopową, nie uzasadnia wyboru molekuł HCOOH oraz CH_3COOH jako odzwierciedlających własności spektralne w zakresie podczerwieni pozostałych przedstawicieli szeregu homologicznego, jak również kwasów α,ω -dikarboksylowych. Naczelny argument stanowi wykazywanie przez molekuły wskazanych kwasów tendencji do tworzenia strukturalnie odmiennych asocjatów wodorowych w zależności od stanu skupienia [115, 116].

Od dwóch dekad prace badawcze Zakładu Fizyki Chemicznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego koncentrują się wokół problematyki wpływu – w następstwie realizowanej na drodze podstawienia protonów przez deuterony – modyfikacji składu izotopowego, a zatem konstytucji elektronowej wodorowo związanych molekuł, na własności spektralne w zakresie podczerwieni. Na przestrzeni lat badaniom poddano ponad osiemdziesiąt indywidualnych układów krystalicznych, biorąc jednakże pod uwagę zróżnicowanie składu izotopowego, można wyróżnić w tej grupie niemalże sto dziewięćdziesiąt substancji. Układy te przynależą, między innymi, do aldehydów, amin heterocyklicznych, amidów i imidów, tioketonów oraz kwasów mono- i dikarboksylowych [11 – 20, 115 – 119, 125 – 135]. Szczególne w nich miejsce stanowi wątek badawczy, obejmujący kwasy karboksylowe.

Przeprowadzenie kompleksowego eksperymentu spektroskopowego, opartego na rejestracji widm spolaryzowanych w skrajnie odmiennych temperaturach, pozwala zaobserwować specyficzne efekty spektralne [12, 115, 130]. Do najważniejszych osiągnięć macierzystego Ośrodka należy odkrycie oraz wyjaśnienie fenomenu „samoorganizacji” izotopowej H/D w widmach w zakresie podczerwieni tioketonów oraz innych układów [16 – 20]. Należy zauważyć, iż zaobserwowanie niedawno specyficznych aspektów tego zjawiska jest efektem badań spektroskopowych kryształów aromatycznych kwasów dikarboksylowych [129, 130].

Ponadto, zrealizowane przed kilkoma laty badania monokarboksylowych kwasów heterocyklicznych przyczyniły się do zrozumienia natury mechanizmów generowania widm w zakresie podczerwieni układów, wykazujących tendencję do tworzenia w sieciach krystalicznych łańcuchowych oraz centrosymetrycznych dimerów cyklicznych wiązań wodorowych [127].

2.2. Spektroskopia Ramana

Narzędziem uzupełniającym spektroskopię w zakresie podczerwieni jest spektroskopia Ramana. Pozostaje ona użyteczna w badaniach spektralnych molekuł, których drganiom towarzyszy

zmiana ich polaryzowalności. Istotą będącego jej podstawą zjawiska polega na niesprężystym rozproszeniu promieniowania, którego energia nie spełnia warunku absorpcji. Promieniowanie rozproszone może mieć energię równą promieniowaniu padającemu lub różną (mniejszą bądź większą). Zjawiska te znane są, odpowiednio, jako rozproszenia Rayleigha oraz Ramana. Składowe rozproszonego ramanowsko promieniowania – o wartościach częstości odpowiadających różnicy i sumie częstości promieniowania wzbudzającego oraz drgania normalnego – odpowiedzialne są za generowanie pasm, odpowiednio, stokesowskich i antystokesowskich.

Klasyczne reguły wyboru, rządzące generowaniem widm w zakresie podczerwieni oraz ramanowskimi, są przyczyną uzupełniającego się charakteru metod. Aktywne w widmach Ramana drgania normalne nie generują odpowiadających im pasm w widmach w podczerwieni. Reguła ta, „spektroskopowe kryterium polarności wiązań”, obowiązuje dla cząsteczek posiadających środek symetrii. Prawdziwa jest relacja odwrotna, bowiem w widmach absorpcyjnych oraz dyspersyjnych molekuł niezawierających środka symetrii obecne są pasma odpowiadające tym samym wartościom energii.

Widma Ramana są wykorzystywane do identyfikacji pasm, będących atrybutami drgań wiązań ugrupowań atomów, które nie są zaangażowane bezpośrednio w tworzenie wiązań wodorowych. Wynika to z faktu znacznego obniżenia polarności wiązań kowalencyjnych mostków $X-H\cdots Y$. Konsekwencją tego jest osłabienie intensywności pasm ν_{X-H} widm Ramana, ponieważ wraz ze wzrostem polarności wiązań atomowych wartości stałych siłowych maleją. Powstawaniu wiązań wodorowych towarzyszą znaczne modyfikacje rozkładu gęstości elektronowej w ich obrębie, toteż stałe siłowe wiązań, charakteryzujących się stosunkowo nieznaczną polarnością, pozostają praktycznie niezmiennie. W aspekcie badań spektralnych wiązań wodorowych, spektroskopia Ramana najczęściej wykorzystywana jest zatem do identyfikacji drgań wiązań grup metylowych i metylenowych [36 – 40, 101, 196 – 199, 200 – 205].

2.3. Spektroskopia w zakresie widzialnym i nadfiolecie

Domeną absorpcyjnej spektroskopii (spektrofotometrii) w zakresach promieniowania widzialnego i nadfioletowego są widma elektronowe. Widma te generowane są przez przejścia o energiach odpowiadających ν [cm^{-1}] $\approx 10^4 - 10^6$.

Absorpcja promieniowania o energii właściwej dla analizowanych zakresów spektralnych przez próbkę substancji organicznej powoduje przejścia elektronów walencyjnych (σ , π) oraz

niewiązanych (n). Spektroskopia elektronowa stanowi ponadto ważne narzędzie w badaniach połączeń związków organicznych z metalami d - i f -elektronowymi.

Ponieważ wzbudzenie jest następstwem aktu absorpcji promieniowania i przeniesienia elektronu z orbitalu o energii niższej na nieobsadzony orbital o wyższej energii, wyróżnić można przejścia:

- $\sigma^* \leftarrow \sigma$;
- $\pi^* \leftarrow \pi$;
- $\pi^* \leftarrow \sigma$;
- $\sigma^* \leftarrow \pi$;
- $\pi^* \leftarrow n$;
- $\sigma^* \leftarrow n$.

Przejścia elektronów wiążących orbitali cząsteczkowych na orbitale antywiązące ($V \leftarrow N$) oraz niewiązanych par elektronowych niemetalicznych heteroatomów na wolne orbitale antywiązące ($Q \leftarrow N$) nie są jedynymi spośród rozpatrywanych w spektroskopii elektronowej. Przypadające na obszar dalekiego nadfioletu ($\nu [\text{cm}^{-1}] > 5 \cdot 10^4$) pasma absorpcyjnych widm cząsteczkowych, charakteryzujące się wysoką intensywnością i nieznaczną szerokością, stanowią atrybut przejść rydbergowskich ($R \leftarrow N$).

Użyteczność spektroskopii elektronowej w badaniach związków organicznych wynika z wykazywania przez wybrane ich klasy tendencji do specyficznej absorpcji promieniowania przez centra chromoforowe. Wyróżnikiem odpowiedzialnych za pochłanianie promieniowania grup o różnorodnej konstytucji jest obecność wiązań wielokrotnych. Do najważniejszych chromoforów zaliczyć należy ugrupowania:

- etenowe;
- karbonylowe;
- tiokarbonylowe;
- fenyłowe;
- azowe.

Ważnym czynnikiem warunkującym kształty widm jest sąsiedztwo chromoforów. Obserwowane w widmach związków organicznych istotne zmiany absorpcji są spowodowane obecnością sprzężonych układów π -elektronowych, co rzutuje na wartości energii poziomów orbitali π i π^* . Sprzężenie chromoforów prowadzi do zwiększenia mocy oscylatorów przejść (efekt hiperchromowy) oraz przesunięcia maksimów pasm absorpcji do niskoenergetycznych regionów widm (efekt batochromowy).

O własnościach spektralnych w zakresie promieniowania widzialnego oraz nadfiolecie decydują także te ugrupowania atomów, które nie są chromoforami, jednakże sąsiadują z nimi poprzez niewielką liczbę wiązań. Źródłami obserwowanych fenomenów, polegających na modyfikacji położenia pasm absorpcyjnych oraz zmianie wartości molowych współczynników absorpcji w maksimum (ϵ_{\max}), są – ogólnie ujmując – efekty indukcyjne i mezomeryczne. Podstawniki auksochromowe, których obecność pogłębia skalę przesunięć batochromowych oraz efektu hiperchromowego, charakteryzują się obecnością wolnych par elektronowych, mogących zostać zaangażowanymi w sprzężenia z elektronami π . Wyróżnić można ponadto klasę ugrupowań antyauksochromowych, których obecność przyczynia się do przesunięć pasm absorpcyjnych ku regionom krótkofalowym widm.

Analiza natury wskazanych efektów pozwala, w świetle problematyki badawczej wiązań wodorowych, ocenić wpływ na dynamikę ich agregatów, wywierany przez sąsiadujące z mostkami podstawniki. Spektroskopia elektronowa pomocna jest w badaniach tak substancji czystych, jak i przeprowadzonych do roztworów. Możliwym jest tym samym badanie wiązań wodorowych pomiędzy molekułami substancji rozpuszczonych w rozpuszczalnikach inertnych, jak również wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonych oraz będącymi rozpuszczalnikami.

Badania substancji czystych obejmują również problematykę wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Konsekwencją obecności wiązań wodorowych jest obniżenie wartości energii elektronowych stanów podstawowych, co jest tożsame z zmianą odstępów energetycznych pomiędzy poziomami podstawowym i wzbudzonymi. Spektralnie objawia się to przesunięciami bato- oraz hipsochromowymi [36 – 40, 101, 196, 197, 204 – 208].

2.4. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Istotnym narzędziem w rozwiązywaniu problemów chemii organicznej oraz fizycznej, w szczególności związanych z określaniem konstytucji i analizą konformacyjną, jest spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego. Metoda ta wyzyskuje zjawisko absorpcji promieniowania radiowego (ν [cm^{-1}] $\approx 10^4 - 10^3$), przez umieszczone w polu magnetycznym substancje.

Energia oddziaływania dipolowych momentów magnetycznych z zewnętrznym polem magnetycznym jest proporcjonalna do jego indukcji (B_0). Absorpcja promieniowania powoduje zorientowanie chaotycznie rozłożonych w przestrzeni momentów magnetycznych, których wartości

zależne są od kwantowania spinu. Wektory momentów magnetycznych jąder o różnych od zera wartościach kwantowych liczb spinowych I (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P) zostają zorientowane podług reguł kwantowania momentu pędu. Zdegenerowany, zerowy poziom energetyczny zostaje rozszczepiony na $2I + 1$ poziomów, pomiędzy którymi odstęp są rosnącą funkcją B_0 oraz jądrowego współczynnika giromagnetycznego (γ_I). Współczynnik ten zdefiniowany jest jako stosunek wartości momentu magnetycznego (μ_I) do kwantowej liczby spinowej, odpowiadającej maksymalnej wartości rzutu momentu pędu.

Najszerzej stosowanym wariantem dyskutowanej metody jest protonowy rezonans magnetyczny. Ponieważ najlżejszy izotop wodoru, prot, jest w przyrodzie powszechnie występujący oraz wartość współczynnika γ_I nuklidu ^1H jest duża, w badaniach strukturalnych związków organicznych – celem uzyskania widm o odpowiedniej intensywności i rozdzielczości – stosowana jest aparatura generująca promieniowanie o stosunkowo niskiej energii.

Zewnętrzne pole magnetyczne oddziałuje z jądrami atomów cząsteczek niejednorodnie. Ponieważ efektywne pole jest, z racji ekranowania przez elektrony, słabsze niż przyłożone, fenomen ten stanowi podstawę identyfikacji charakteru chemicznego fragmentów molekuł, w sąsiedztwie których obecne są protony (sprężenie spinowo-spinowe). Miarą tego zjawiska jest stała ekranowania (σ). Znajomość wartości przesunięć chemicznych (δ), będących różnicami stałych ekranowania jąder wzorców i próbek, pozwala scharakteryzować grupy funkcyjne cząsteczek.

Struktura molekuł oraz oddziaływania specyficzne silnie wpływają na postać widm. Zaangażowane w wiązania wodorowe protony są odekranowane, toteż sygnały protonów ulegają słabszym, w porównaniu z protonami niezasocjowanymi, przesunięciom. Z racji konieczności posługiwania się w pracach eksperymentalnych roztworami badanych próbek, modyfikowanie parametrów fizykochemicznych układów wiązań wodorowych jest ułatwione. Analizowanie efektów towarzyszących podstawieniu protonów deuteronomi z wykorzystaniem spektroskopii protonowego rezonansu magnetycznego winno nie nastroczać trudności interpretacyjnych. Stanowi to konsekwencję znacznej różnicy wartości stałych sprzężeń spinowo-spinowych J_{HH} i J_{HD} .

Ważnym narzędziem w badaniach efektów izotopowych H/D jest spektroskopia rezonansu jąder ^{13}C . Podstawienie protonów deuteronomi nie prowadzi – jak w przypadku ^1H NMR – do zaniku, a rozszczepienia sygnałów przy jednoczesnym ich poszerzeniu. Ponieważ spektroskopia ta umożliwia bezpośrednie określanie budowy szkieletów molekuł, analiza przesunięć chemicznych o stosunkowo nieznaczących wartościach pozwala identyfikować własności preparatów znaczących izotopowo [36 – 42, 100, 101, 172, 173, 196, 197, 206, 209, 210].

2.5. Spektroskopia jądrowego rezonansu kwadrupolowego

W jądrach o spinowych liczbach kwantowych $I > \frac{1}{2}$ ładunek elektryczny rozłożony jest elipsoidalnie. Niesferyczny rozkład ładunku elektrycznego jąder powoduje powstanie kwadrupolowego momentu elektrycznego. Wartość tego momentu może być dodatnia (elipsoida wydłużona) lub ujemna (elipsoida spłaszczona). Elektryczny ładunek jąder jest rozłożony sferycznie, gdy wartości kwantowych liczbach spinowych nie spełniają wskazanego warunku.

Jądra o niezerowych momentach kwadrupolowych oddziałują, w wyniku aktu rezonansowej absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, z polem elektrycznym, indukowanym przez elektrony sąsiednich atomów. Spektroskopia ta pozwala zatem badać oddziaływania poprzez analizę rozkładu gęstości elektronowej w otoczeniu jąder w stanie rezonansu.

Ponieważ mostki wodorowe modyfikują strukturę elektronową molekuł, ich własności mogą być badane przy użyciu spektroskopii NQR. Analiza przesunięć sygnałów widm preparatów izotopowo czystych oraz znakowanych pozwala wyznaczyć parametry strukturalne mostków wodorowych (długości oraz kąty pomiędzy wiązaniami). Dane te niezbędne są do określania natury połączeń kompleksowych [36, 38, 100, 172, 174, 175, 196, 206, 211 – 216].

2.6. Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów

Fizyczną istotę rozpatrywanej metody stanowi zjawisko niespójnego rozpraszania wiązek neutronów na atomach. Określenie wyniku zderzenia dwóch cząstek, to jest wyznaczenie kąta zawartego pomiędzy ich torami po akcie zderzenia, wymaga rozwiązania równań ruchu. Analiza zjawiska polegającego na rozpraszaniu cząstek o danej masie w polu statycznego centrum sił, które jest tożsame problemowi zderzania dwóch cząstek oddziałujących ze sobą siłami centralnymi, pozwala wykazać, iż opisujące wskazany kąt wyrażenie podcałkowe jest funkcją energii kinetycznej oraz pędu cząstki. Ponieważ badany jest ruch nieskończony, argumenty te można zastąpić przez prędkość cząstki w nieskończoności oraz parametr zderzenia. Sensem fizycznym analizowanego parametru jest odległość od toru, po którym cząstka poruszałaby się, gdyby pole nie występowało.

Rozpatrując wiązki cząstek, padających na centrum rozpraszające z ustaloną prędkością, należy zauważyć, iż mają one odmienne parametry zderzenia. Konsekwencją tego jest zachodzenie rozproszenia pod różnymi kątami. Można zatem zdefiniować wielkość, będącą ilorazem liczby

cząstek rozpraszanych w jednostce czasu i liczby cząstek przechodzących przez jednostkę powierzchni prostopadłej do wiązki. Stosunek ten, mający wymiar powierzchni, jest przekrojem czynnym na rozpraszanie (σ).

Wykorzystanie w badaniach wiązań wodorowych rozpraszania neutronów na jądrach atomowych podyktowane jest kilkoma czynnikami. Wartość przekroju czynnego protonów na rozpraszanie neutronów jest, w porównaniu do jąder innych atomów, bardzo wysoka. W porównaniu do spektroskopii w zakresie podczerwieni oraz Ramana, przejścia energetyczne nie są limitowane regułami wyboru. Z tej racji stanowi ona narzędzie uzupełniające względem spektroskopii optycznych.

Rozpraszanie neutronów przez protony jest silniejsze niż przez deuterony. Konsekwencją tego jest czułość dyskutowanej metody na podstawienie izotopowe H/D. Sygnały będące atrybutami drgań wiązań X–D charakteryzują się niskimi intensywnościami, toteż zastąpienie protonów deuteronami pozwala selektywnie badać dynamikę struktur stabilizowanych przez wiązania wodorowe [100, 176, 177, 212, 216, 217].

2.7. Rentgenografia

Rentgenowska analiza strukturalna, zaliczana do grupy metod dyfrakcyjnych, bazuje na zjawisku rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na ciałach krystalicznych. Konieczne do zajścia dyfrakcji warunki opisują teorie Braggów oraz, równoważnie, Lauego. Zjawisku dyfrakcji towarzyszy interferencja promieni rentgenowskich, przy czym interferencja konstruktywna ma miejsce wówczas, gdy promieniowanie ugięte przez rodziny płaszczyzn sieciowych zostaje wzmacnione. Pozytywna interferencja promieni odbitych stanowi konsekwencję spełnienia warunku zachowania różnicy dróg promieni odbitych od sąsiednich płaszczyzn jako wielokrotności całkowitej długości fali promieniowania padającego.

Rejestracja obrazów dyfrakcyjnych umożliwia określenie rozkładu gęstości elektronowej w obrębie komórek elementarnych kryształów. Celem badań strukturalnych monokryształów jest, na podstawie analiz rozmieszczeń oraz natężeń zarejestrowanych refleksów, uzyskanie informacji o rodzaju i położeniu atomów, jak również o amplitudach ich drgań termicznych.

Wyznaczone dla rzeczywistego kryształu natężenie refleksu jest proporcjonalne do kwadratu modułu czynnika strukturalnego. Opisuje on zdolność rozpraszania przez komórki elementarne promieniowania w kierunkach spełniających równanie Braggów. Wielkość ta jest funkcją

atomowych czynników rozpraszania, będących miarą amplitud fal rozproszonych. Ponieważ amplitudy promieniowania ugiętego są proporcjonalne do liczby elektronów w atomach, stąd nierzadko niemożliwym jest ustalenie położenia tych atomów, których wartości liczb atomowych są do siebie zbliżone. W szczególności, dotyczy to atomów wodoru. Wyznaczenie ich pozycji wymaga zastosowania metod niekrystalograficznych.

Atomy kryształów wykonują drgania termiczne wokół położenia równowagowych, od amplitud których zależne są wartości czynników strukturalnych. Prowadzenie pomiarów w niskich temperaturach pozwala na intensyfikację natężeń refleksów, bowiem w takich warunkach amplitudy drgań atomów maleją, a wartości atomowych czynników rozpraszania rosną.

Podstawowym problemem rentgenowskiej analizy strukturalnej jest brak bezpośredniej informacji o fazie, którego rozwiązanie umożliwia obliczenie gęstości elektronowej. Obok rozpowszechnionych metod bezpośrednich, bazujących na analizie korelacji refleksów, stosowana metoda ciężkiego atomu umożliwia wyznaczenie położenia atomów.

Bardzo często otrzymanie monokryształów do badań rentgenograficznych o pożądanym własnościach jest niemożliwe. Wiele pierwiastków oraz związków chemicznych krystalizuje w postaci materiału polikrystalicznego. W przypadkach prostych również metody proszkowe pozwalają przeprowadzić rentgenowską analizę strukturalną. W jej ramach wyznaczyć można parametry sieciowe komórek elementarnych.

Badanie próbek polikrystalicznych możliwe jest ponadto dzięki wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego, co pozwala rozszerzyć spektrum rentgenografii strukturalnej. Jego intensywność jest o wiele rzędów wielkości wyższa niż uzyskiwanego w lampach rentgenowskich. Eksperymenty prowadzone z wykorzystaniem synchrotronów pozwalają analizować struktury pojedynczych kryształitów. Badania te nie są możliwe do wykonania przy użyciu aparatów klasycznych [25, 26, 36, 37, 57, 58, 100, 159 – 161, 178, 179, 212, 216, 217].

2.8. Neutronografia

Dyfrakcja neutronów, w przeciwieństwie do promieniowania X, dostarcza informacji o położeniach jąder atomowych w sieciach przestrzennych kryształów molekularnych. Jest to konsekwencją natury oddziaływań wiązek neutronów z materią. Ponieważ promienie rentgenowskie są uginane przez elektrony atomów tworzących kryształy, dyfrakcja ich pozwala wyznaczyć rozkład gęstości elektronowej. Neutrony oddziałują natomiast z samymi jądrami.

W przypadku neutronografii zdolność rozpraszająca atomów nie rośnie wraz ze wzrostem liczby ich elektronów. Metoda ta jest zatem komplementarna względem rentgenografii, ponieważ atomy niektórych pierwiastków o małych liczbach atomowych silniej rozpraszają neutrony niż atomy pierwiastków o liczbach atomowych większych. Ułatwia to określenie pozycji atomów lekkich w obecności atomów cięższych, w szczególności atomów wodoru w molekułach związków organicznych. Godnym podkreślenia pozostaje fakt, iż neutronograficzne wyznaczenie pozycji atomów wodoru w sieciach kryształów molekularnych może być dokonane z dokładnością – do rzędu wielkości – charakteryzującą identyfikację pozycji ciężkich atomów pierwiastków niemetalicznych. Czyni to rozpatrywaną metodę komplementarną względem rentgenowskiej analizy strukturalnej [25, 26, 36, 37, 57, 58, 100, 159 – 161, 176 – 179, 212, 216 – 230].

2.9. Kalorymetria

Istotą kalorymetrii jest wyznaczanie efektów cieplnych procesów chemicznych – reakcji oraz przemian fazowych. Do badań kalorymetrycznych zalicza się ponadto wyznaczanie pojemności cieplnych próbek pozostających w różnych stanach skupienia.

Spośród metod kalorymetrycznych najbardziej użyteczną w badaniach stabilizowanych wiązaniami wodorowymi układów stanowi skaningowa kalorymetria różnicowa. Jest to metoda dynamiczna, ponieważ efekty energetyczne przemian mierzone są na drodze ogrzewania bądź chłodzenia próbek ze stałą szybkością, w ustalonych zakresach temperatur. Pomiary mogą odbywać się również w warunkach izotermicznych, w funkcji czasu. Istotę pomiarów stanowi równoległa analiza próbek materiałów badanych oraz wzorców. Wyznaczenie różnic ciepł koniecznych do wyrównania temperatur analizowanych próbek jest przedmiotem pomiarów w metodzie DSC.

Skaningowa kalorymetria różnicowa jest bardzo szeroko stosowana w badaniach substancji krystalicznych oraz amorficznych: kryształów molekularnych (w tym polimerów), stopów, szkła [36 – 43, 62, 64, 180].

3. Interpretacja widm w podczerwieni wiązań wodorowych

Początkowo rozwijane teorie jedynie w ujęciu jakościowym przyczyniły się do poznania źródeł napotykanych trudności interpretacyjnych. Przełom w dziedzinie badań wiązań wodorowych datuje się na połowę lat sześćdziesiątych dwudziestego stulecia. Wówczas do opisu izolowanych mostków wodorowych oraz ich prostych zespołów zaczęto tworzyć modele ilościowe. Obecnie, dzięki rozwojowi metod obliczeniowych, opracowywane narzędzia teoretyczne pozwalają interpretować oraz odtwarzać struktury subtelne pasm ν_{X-H} złożonych konglomeratów wiązań wodorowych [1 – 20, 36, 99].

3.1. Interpretacja w ujęciu jakościowym

Pierwsza spośród teorii jakościowych, zaproponowana przez Badgera oraz Bauera, postuluje zachodzenie sprzężeń anharmonicznych rozciągających drgań protonowych i wiązań wodorowych. Charakterystyczne poszerzenie pasm ν_{X-H} stanowiłoby konsekwencję tegoż sprzężenia.

Rozwinięciem modelu Badgera i Bauera jest teoria opracowana przez Batueva. Nie odrzuca ona koncepcji sprzężenia anharmonicznego drgań nisko- i wysokoenergetycznych. Teoria ta zakłada ponadto, iż obecne w widmach z zakresu podczerwieni pasma wiązań wodorowych stanowią złożenia subpasm kombinacyjnych, o częstościach pomniejszonych bądź powiększonych o wartości częstości drgań rozciągających mostki.

Obie teorie zakładają temperaturową zależność ewolucji pasm ν_{X-H} . Autorzy ich zauważyli bowiem, iż spadkowi temperatury towarzyszyć ma zmniejszenie się amplitud drgań rozciągających mostki wodorowe. Fluktuacyjne teorie Badgera-Bauera oraz Batueva mają obecnie znaczenie wyłącznie historyczne, ponieważ ich zdolność predykcyjna wyklucza otrzymanie wyników zbieżnych z empirycznymi [3, 4, 6, 181, 182].

3.1.1. Jakościowe teorie widm w zakresie podczerwieni – przegląd

Postęp w dziedzinie teoretycznych badań wiązań wodorowych związany jest z rozwojem kwantowo-mechanicznego aparatu matematycznego, stosowanego wcześniej w interpretacji widm elektronowo-oscyłacyjnych. Zauważone analogie przyczyniły się wydatnie do rozwinięcia nowych

koncepcji, jednakże zaproponowane modele mogły odtworzyć jedynie najważniejsze cechy strukturalne pasm ν_{X-H} widm w zakresie podczerwieni [3, 4, 16].

3.1.1.1. Teoria Stiepanova

Założenia fundamentalne modelu zaproponowanego przez Stiepanova wywodzą się z teorii spektroskopii elektronowo-oscyłacyjnej. Poziomy energetyczne wiązań wodorowych można przedstawić jako horyzontalne linie, naniesione na paraboidalne krzywe zależności energii potencjalnej od długości mostków, opisujące drgania ν_{X-H} w podstawowym i wzbudzonych stanach oscylacyjnych. Krzywe odpowiadające stanom wzbudzonym charakteryzują się, w następstwie zachodzenia sprzężeń anharmonicznych drgań ν_{X-H} oraz $\nu_{X...Y}$, obecnością głębokich minimów, zlokalizowanych – w porównaniu z właściwymi dla równowagowych długości modelowych wiązań wodorowych – dalej niż w przypadku drgań w podstawowym stanie oscylacyjnym.

Ujęcie to pozostaje jakościowo zgodne z zasadą Francka-Condon, wyjaśniającą różnice w prawdopodobieństwie przejść pomiędzy poziomami oscylacyjnymi stanów elektronowych cząsteczek dwuatomowych. Rozważając problem wiązań wodorowych można założyć praktyczną stałość odległości pomiędzy atomami X i Y w trakcie przejść do wzbudzonych stanów oscylacyjnych mostków wodorowych. Wynika to ze znacznie większej energii drgań wiązań kowalencyjnych w porównaniu z energią oscylacji wiązań wodorowych. Na gruncie zasady Francka-Condon określić można zatem jako najbardziej prawdopodobne przejścia wertykalne do stanów wzbudzonych [4, 42, 183].

3.1.1.2. Teoria Bratoża-Hadżiego-Shepparda

Według podanej przez Bratoża i Hadżiego, oraz – niezależnie – Shepparda, teorii, towarzyszące powstawaniu wiązań wodorowych zjawiska spektralne przypisać należy, obok anharmonicznemu sprzężeniu protonowych i mostkowych drgań rozciągających, rezonansowi Fermiego. Wiązane z anharmonizmem drgań ν_{X-H} i $\nu_{X...Y}$ osłabienie reguł wyboru przejść oscylacyjnych wpływa na złożoność struktur subtelnych pasm w widmach w podczerwieni wodorowo związanych układów, ponieważ generowane są one również przez tony złożone. Jeżeli częstości podstawowego tonu danego oscylatora i tonów złożonych innych oscylatorów są równe bądź prawie równe, wówczas następuje rezonans, który przejawia się poprzez zanik pasm przy

spodziewanych wartościach częstości oraz jednocześnie pojawienie się pasm o częstościach niższych i wyższych od oczekiwanych. Warunkiem koniecznym zajścia rezonansu Fermiego jest, ażeby drgania wchodzące w rezonans należały do tej samej reprezentacji nieprzywiedlnej.

Ponieważ determinującym anharmonizm drgań czynnikiem jest masa indywiduów tworzących oscylatory, w ramach proponowanego modelu wyjaśnić można konsekwencje spektralne wymiany izotopowej H/D. Odstępstwa od harmonicznego ujęcia drgań wiązań są tym mniejsze, im cięższe są atomy, pomiędzy którymi owe wiązania występują. Spektralnie objawia się to przez zwężenie odpowiednich pasm drgań rozciągających [3, 4, 44, 184, 185].

3.1.1.3. Teoria Hadżiego

Podana samodzielnie przez Hadżiego teoria wskazuje, iż profile energetyczne wiązań wodorowych uzależnione są od efektu tunelowania protonów przez bariery, rozgraniczające dwie jamy potencjałów (teoria „podwójnego minimum”).

Założenia zaproponowanego modelu dyskwalifikują jego przydatność do opisu wiązań wodorowych. Współczynnik prawdopodobieństwa tunelowania fal materii przez bariery energetyczne jest wykładniczo silnie malejącą funkcją masy cząstki tunelującej. Można wykazać, iż wartości prawdopodobieństwa takich przejść przez bariery o identycznych wysokościach i szerokościach dla cząstek w polach o tych samych wartościach energii, pojedynczego protonu i elektronu, różnią się o prawie sto osiemdziesiąt rzędów wielkości. Oznacza to, innymi słowy, że prawdopodobieństwo tunelowania cząstek o masach większych niż elektronu jest bliskie zeru.

Należy zauważyć ponadto, iż teoria Hadżiego nie przybliży natury mechanizmu generowania pasm ν_{X-D} widm w zakresie podczerwieni [3, 4, 99, 100, 186].

3.1.1.4. Teoria rezonansu Fermiego

Konsekwencją przyjęcia przybliżenia oscylatora harmonicznego jest separacja drgań własnych molekuł. Oznacza to, iż są one niezależne od siebie energetycznie. Ponieważ adekwatnym ujęciem jest przybliżenie oscylatora anharmonicznego, należy rozważyć problem sprzężenia drgań.

Zjawisko rezonansu Fermiego objawia się w widmach w podczerwieni molekuł, których poziomy energetyczne odrębnych oscylatorów są zdegenerowane lub *quasi*-zdegenerowane. Warunek ten nie musi być jednak spełniony ostro, ponieważ częstości drgań oscylatorów

wchodzących w rezonans mogą być zbliżone. Realizacja tego warunku dotyczyć może tak tonów podstawowych, jak i nadtonów lub tonów kombinacyjnych. Aby rezonans ten pojawił się, musi być zapewniony kontakt oscylatorów o jednakowym typie symetrii. Rezonans Fermiego przejawia się w widmach w zakresie podczerwieni w ten sposób, że obserwuje się nie jedno pasmo, lecz dwa, zlokalizowane przy częstościach niższych i wyższych niż spodziewane [3 – 5, 7, 8, 37, 39, 40].

Oddziaływanie to w istotny sposób może utrudnić interpretację widm w zakresie podczerwieni, ponieważ wartości integralnych intensywności pewnych pasm ulegają zwiększeniu. Rezonans Fermiego, pomimo tego faktu, jest uwzględniany w badaniach spektroskopowych, w tym układów stabilizowanych wiązaniami wodorowymi. Na jego fundamentach opracowano kilka jakościowych oraz ilościowych modeli teoretycznych [187 – 189].

Rozpatrywanie wskazanego zjawiska jako istotnego komponentu mechanizmów generowania widm oscylacyjnych, z racji rozwinięcia teoretycznych jego podstaw, wydaje się być nieuzasadnione. Koncepcja ta może jedynie uzupełniać bardziej zaawansowane modele teoretyczne, szczególnie w przypadkach złożonych układów cząsteczkowych. Jedynie dla układów prostych (CCl_4 , CO_2) można jednoznacznie interpretować obserwowane własności spektralne w oparciu o rezonans Fermiego, jednakże na gruncie jego założeń można analizować wyłącznie wybrane aspekty problematyki wiązań wodorowych.

Reasumując, rezonans Fermiego może być źródłem jedynie tych efektów spektralnych, które w stopniu nieznacznym modyfikują struktury subtelne pasm $\nu_{\text{X-H}}$. Konsekwencją tego jest niemożność odtworzenia pasm $\nu_{\text{X-H}}$, ale również wytłumaczenia natury zależności ich ewolucji od czynników wewnętrznych (modyfikacja składu izotopowego) i zewnętrznych (zmiana temperatury, polaryzacja promieniowania wzbudzającego) [3 – 5, 7, 8, 37, 39, 40, 120 – 130, 196 – 198].

3.1.2. Jakościowe teorie widm w zakresie podczerwieni – podsumowanie

Wykorzystywane w spektroskopii oscylacyjnej w zakresie podczerwieni jakościowe modele teoretyczne stanowią istotny wkład w rozwój tej dziedziny. Należy odnotować, iż wybrane założenia modeli jakościowych – pomimo ich marginalnej obecnie roli – pozwoliły rozwinąć teorie ilościowe [3 – 5, 13, 14, 184 – 250].

3.2. Interpretacja w ujęciu ilościowym

Rzeczywisty rozwój teoretycznych narzędzi badawczych wiązań wodorowych o charakterze ilościowym rozpoczął się niespełna pół wieku temu. Jest to związane z aktualnym rozwojem metod obliczeniowych, stanowiących tło dla badań empirycznych, których instrumentarium również ewoluowało. Stosowanie aparatury o zaawansowanej optyce, umożliwiającej rejestrację widm o wysokiej rozdzielczości oraz wolnych od zakłóceń niespektroskopowych, pozwoliło badać bardzo subtelne efekty spektralne.

Pomimo niebagatelnego postępu w dyskutowanej dziedzinie, uzasadnionym wydaje się stwierdzenie, iż w ramach najbardziej zaawansowanych modeli teoretycznych obecnie stosowanych, przyczyn niektórych zjawisk spektralnych w sposób satysfakcjonujący nie sposób wyjaśnić. Stawia to metody eksperymentalne na szczególnej pozycji, wymuszając tym samym odejście od prostych, rutynowych pomiarów spektralnych próbek niekrystalicznych. Wyłącznie realizacja eksperymentów zaawansowanych pozwala wypracowywać oraz weryfikować podstawy teoretyczne silnych predykcji modeli ilościowych [4, 5, 13 – 20, 115, 127, 184 – 186].

3.2.1. Ilościowe teorie widm w zakresie podczerwieni – przegląd

U podstaw rozwijanych modeli teoretycznych, służących ilościowej interpretacji widm w zakresie podczerwieni zasocjowanych wodorowo układów cząsteczkowych leży – podobnie jak w przypadku koncepcji starszych – założenie silnego anharmonizmu protonowych drgań rozciągających (wysokoenergetycznych) i drgań wiązań wodorowych (niskoenergetycznych). Odmienne rozważane pozostają jednakże oscylacje mostków wodorowych – na gruncie mechaniki klasycznej lub kwantowej.

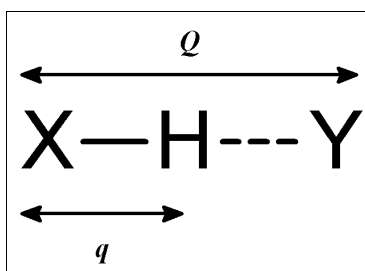
Ponieważ opracowywane modele teoretyczne winny jak najściślej opisywać zjawiska spotykane w przyrodzie, a nie wybrane ich aspekty, koniecznym wydaje się włączenie do rozważań zjawisk, wynikających z faktu zachodzenia ich w przestrzeni. Na gruncie badań wiązań wodorowych spełnieniem owego wymogu jest uwzględnienie obecności rozpuszczalników bądź realizacji efektów spektralnych, związanych ze stanem krystalicznym. Ważnym jest ponadto odrzucenie koncepcji spornych, o nieugruntowanych eksperymentalnie podstawach teoretycznych [3 – 5, 9 – 20, 115, 116, 125, 127, 184 – 270].

3.2.1.1. Teoria Maréchala-Witkowskiego

Zaproponowany przez Maréchala i Witkowskiego model stanowi historycznie pierwsze ujęcie teoretyczne problematyki wiązań wodorowych o charakterze ilościowym [4, 62, 184 – 186]. Teoria ta, chociaż pierwotnie zastosowana do interpretacji własności centrosymetrycznego dimeru $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, może być z powodzeniem wykorzystana do wyjaśnienia zachowania układów zarówno najprostszych, trójatomowych, jak i wyższych oligomerów wiązań wodorowych. Należy podkreślić, iż stosowalność modelu Maréchala-Witkowskiego dla układów złożonych wymaga włączenia do jego formalizmu elementów, wydedukowanych dzięki odkryciu złożonych efektów spektralnych. Niewątpliwą zaletą owej teorii jest możliwość uwzględnienia zespołu zjawisk spektralnych, dotychczas rozpatrywanych z osobna (rezonans Fermiego, tunelowanie protonu, wymiana izotopowa H/D) [17, 18, 62, 184].

Naczelnym założeniem teorii Maréchala-Witkowskiego jest sprzężenie anharmoniczne drgań $\nu_{\text{X-H}}$ i $\nu_{\text{X}\cdots\text{Y}}$, przy czym $E(\nu_{\text{X-H}}) \gg E(\nu_{\text{X}\cdots\text{Y}})$. Zjawisko to jest odpowiedzialne za charakterystyczne poszerzenie pasm $\nu_{\text{X-H}}$ oraz kształtowanie ich struktur subtelnych. Z racji kluczowej roli wzajemnego oddziaływania drgań wiązań kowalencyjnych i wodorowych, teoria Maréchala-Witkowskiego w literaturze przedmiotu często określana jest jako „silnego sprzężenia”.

Punktem wyjścia do opisu złożonych układów wiązań wodorowych jest model wiązania izolowanego. Oznaczając przez q oscylacje wiązań X–H, mostków X–H \cdots Y przez Q , można wiązanie to przedstawić jak na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Izolowane wiązanie wodorowe

Operator energii całkowitej tego układu dany jest wyrażeniem

$$\hat{H}(q, Q) = \hat{T}(q, Q) + \hat{V}(q, Q) , \quad (3.1)$$

gdzie

$\hat{T}(q, Q)$ operator energii kinetycznej;
 $\hat{V}(q, Q)$ operator energii potencjalnej.

Operator energii kinetycznej hamiltonianu (3.1) przedstawić można jako

$$\hat{T}(q, Q) = \hat{T}_N(q, Q) + \hat{T}_e(q, Q) , \quad (3.2)$$

gdzie

$\hat{T}_N(q, Q)$ operator energii kinetycznej jąder;
 $\hat{T}_e(q, Q)$ operator energii kinetycznej elektronów.

Wprowadzając odpowiednie operatory pędów, wyrażenie (3.2) można zapisać w następującej postaci:

$$\hat{T}(q, Q) = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2m} , \quad (3.3)$$

gdzie

\hat{P} operator pędu jąder;
 M masa jąder;
 \hat{p} operator pędu elektronów;
 m masa elektronów.

W przybliżeniu adiabatycznym funkcja falowa hamiltonianu (3.1) dana jest równaniem

$$\Psi(q, Q) = \varphi(Q) \psi_n(q, Q) , \quad (3.4)$$

gdzie

$\varphi(Q)$ funkcja falowa jąder;
 $\psi_n(q, Q)$ funkcja falowa elektronów.

Rozważanie problematyki modelowych wiązań wodorowych w ujęciu przybliżenia adiabatycznego jest słuszne dla mostków słabych bądź umiarkowanie silnych. Separacja drgań ν_{X-H} i $\nu_{X...Y}$ uzasadniona jest zatem znaczną różnicą ich energii.

Funkcja stanowiąca pierwszy składnik iloczynu (3.4) jest funkcją własną równania

$$\left[\frac{\hat{P}^2}{2M} + \varepsilon_n(Q) \right] \varphi_n^l(Q) = E_n^l \varphi_n^l(Q) , \quad (3.5)$$

gdzie

$\varepsilon_n(Q)$	energia potencjalna drgań $\nu_{X...Y}$;
n	poziomy oscylacyjne drgań ν_{X-H} ;
l	poziomy oscylacyjne drgań $\nu_{X...Y}$.

Drugi składnik prawej strony wyrażenia (3.4) jest funkcją własną równania

$$h_n \psi_n(q, Q) = \varepsilon_n(Q) \psi_n(q, Q) , \quad (3.6)$$

gdzie

h_n	hamiltonian drgań ν_{X-H} .
-------	---------------------------------

Konsekwencją różnicy średnich wartości energii drgań ν_{X-H} w stanach wzbudzonym i podstawowym jest warunek:

$$\varepsilon_1(Q) - \varepsilon_0(Q) = r + b_H Q , \quad (3.7)$$

gdzie

$\varepsilon_1(Q)$	energia potencjalna drgań ν_{X-H} w stanie wzbudzonym;
M	energia potencjalna drgań ν_{X-H} w stanie podstawowym;
r	energia wzbudzenia wertykalnego;
b_H	parametr dystorsji drgań ν_{X-H} .

Parametr dystorsji dany jest wyrażeniem

$$b_H = \Omega^{-\frac{3}{2}} [\hbar(2\mu)^{-1}]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial \omega}{\partial Q} \right)_0, \quad (3.8)$$

gdzie

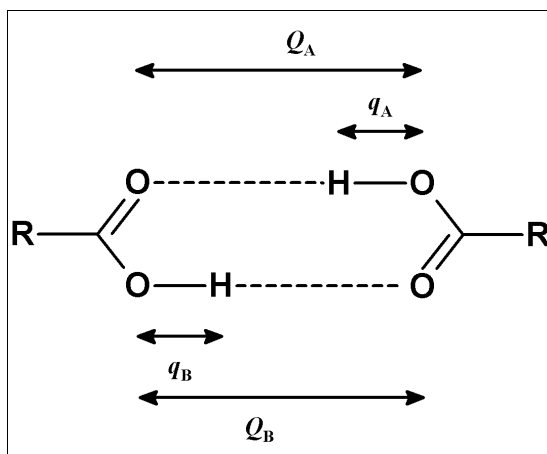
Ω	częstość kątowna drgań $\nu_{X\cdots Y}$;
ω	częstość kątowna drgań ν_{X-H} ;
μ	masa zredukowana;
Q	współrzędna normalna drgań $\nu_{X\cdots Y}$.

Wyrażenie (3.8) oddaje wpływ wywierany na drgania mostków wodorowych przez wzbudzone drgania protonowe. Na gruncie teorii Maréchała-Witkowskiego parametrowi dystorsji przypisuje się rolę czynnika determinującego szerokość oraz intensywność pasm ν_{X-H} . Zastąpienie protonów deuteronomi w obrębie wiązań wodorowych manifestuje się w widmach w zakresie podczerwieni poprzez charakterystyczne zwężenie odpowiednich pasm. Ponieważ parametr dystorsji jest odwrotnie proporcjonalny do masy zredukowanej indywiduów tworzących rozważane wiązania, zatem wzrost masy układu pociąga za sobą zmniejszenie wartości parametru dystorsji. Uwzględnienie mas H i D prowadzi do warunku

$$b_D = 2^{-\frac{1}{2}} b_H. \quad (3.9)$$

Rozkład intensywności pasm ν_{X-H} jest zbliżony jakościowo do progresji Francka-Condon, charakterystycznej dla widm elektronowych. Przejęcie założeń mechanizmu generowania widm elektronowych na grunt spektroskopii w zakresie podczerwieni jest uzasadnione możliwością formalnego wyróżnienia parami zbliżonych do siebie procesów o odmiennych energiach: ruchów elektronowych w obrębie ugrupowań chromoforowych i drgań ν_{X-H} , jak też ruchów jądrowych oraz drgań $\nu_{X\cdots Y}$.

Adekwatnym – z racji częstości występowania w przyrodzie – wydaje się być rozpatrywanie sprzężonych układów wiązań wodorowych. Ważną strukturę modelową stanowi centrosymetryczny dimer cykliczny. Oznaczając przez q_A i q_B oscylacje wiązań O–H, mostków X–H \cdots Y przez Q_A i Q_B , można układ ten przedstawić jak na rys. 3.2.



Rys. 3.2. Centrosymetryczny dimer cykliczny wiązań wodorowych

Przedstawiony na rys. 3.2 dimer wiązań wodorowych, stanowiący charakterystyczny motyw strukturalny sieci przestrzennych kryształów większości kwasów monokarboksylowych, zbudowany jest z równocennych mostków, zaangażowanych w oddziaływania wzajemne. Operator Hamiltona analizowanego układu ma zatem postać:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V}_{AB} , \quad (3.10)$$

gdzie

\hat{H}_A	hamiltonian mostka A;
\hat{H}_B	hamiltonian mostka B;
\hat{V}_{AB}	operator sprzężenia mostków A i B.

Zakładając – podobnie jak w przypadku wiązań izolowanych – adiabaticzną separację drgań protonowych drgań rozciągających oraz drgań rozciągających wiązania wodorowe, pełną funkcję falową hamiltonianu (3.10) dimeru w oscylacyjnym stanie podstawowym można zapisać jako

$$\Psi_0^l(q, Q) = \varphi_0^A(q_A, Q_A) \varphi_0^B(q_B, Q_B) \chi_0^A(Q_A) \chi_0^B(Q_B) . \quad (3.11)$$

Dla wiązań wodorowych rozważanego dimeru:

$$[\hat{H}_A + \hat{V}_A(q_A; Q_A)] \Psi_A = \varepsilon_A(Q_A) \Psi_A , \quad (3.12)$$

$$\left[\hat{H}_B + \hat{V}_B(q_B; Q_B) \right] \Psi_B = \varepsilon_B(Q_B) \Psi_B . \quad (3.13)$$

Przejście do stanu wzbudzonego jednego z wiązań wodorowych dimeru wyklucza separację adiabaticzną. Ponadto, z racji sprzężenia, w obrębie dimeru nie mogą pozostawać wiązania w różnych stanach wzbudzenia.

Funkcja falowa rozważanego układu winna zostać rozdzielona na składowe, opisujące oscylacje o odmiennych symetriach: pełnosymetryczne oraz niepełnosymetryczne. Konsekwentnie:

$$\Psi_{\pm}^I = \Psi_{+}^I \pm \hat{i} \Psi_{-}^I , \quad (3.14)$$

gdzie

\hat{i} operator inwersji.

Funkcje występujące po prawej stronie równości (3.14) zdefiniowane są następująco:

$$\Psi_{+}^I = \chi_{1,+}^I(Q_A, Q_B) \Psi_1^A(q_A, Q_A) \Psi_0^B(q_B, Q_B) , \quad (3.15)$$

$$\Psi_{-}^I = \chi_{1,-}^I(Q_A, Q_B) \Psi_0^A(q_A, Q_A) \Psi_1^B(q_B, Q_B) . \quad (3.16)$$

Hamiltonian funkcji stowarzyszonych iloczynowo z funkcjami falowymi (3.14) dany jest jako:

$$\hat{H}_{\pm} = \hat{H}_0 + \hbar \left[\Omega (b_H Q_A \pm C_0 \hat{i}) + \omega_H \right] , \quad (3.17)$$

gdzie

\hat{H}_0 operator Hamiltona stanu podstawowego;
 C_0 całka rezonansowa protonowych drgań rozciągających.

Teoria Maréchala-Witkowskiego, opracowana celem interpretacji widm w podczerwieni wodorowo związanych układów w stanie gazowym oraz tworzących kryształy molekularne, okazała się odpowiednim narzędziem do badań modelowych, cyklicznych dimerów wiązań

wodorowych [4, 62, 184 – 186]. Na drodze kolejnych modyfikacji, diskutowany model teoretyczny stosuje się do opisu własności spektralnych złożonych układów, w których sieciach przestrzennych zidentyfikować można łańcuchy wiązań wodorowych lub ich cykliczne oligomery [186 – 188].

3.2.1.2. Teoria Bratoża

Podany przez Bratoża model stanowi narzędzie interpretacji widm wiązań wodorowych związków przeprowadzonych do roztworów na bazie rozpuszczalników niepolarnych. Czynnikiem determinującym własności spektralne badanych układów w zakresie częstości pasm ν_{X-H} jest sprzężenie anharmoniczne wysokoenergetycznych, protonowych drgań rozciągających z drganiami rozciągającymi mostki wodorowe. Oscylacje te są niskoenergetyczne. Pasma ν_{X-H} słabych wiązań wodorowych można aproksymować funkcją dzwonową Gaussa.

Mechanizm generowania pasm ν_{X-H} widm układów, wykazujących tendencję do tworzenia umiarkowanie silnych wiązań wodorowych, zakłada ponadto zachodzenie rezonansu Fermiego. Rezonans ten obejmować miałyby drgania ν_{X-H} i drgania wiązań niezaangażowanych w tworzenie mostków wodorowych. Następstwem wystąpienia rezonansu Fermiego jest generowanie okien Evansa. Konsekwencją zarówno zachodzenia rezonansu Fermiego, jak i sprzężenia anharmonicznego drgań ν_{X-H} i $\nu_{X\cdots Y}$ jest – według teorii Bratoża – złożoność struktur subtelnych pasm ν_{X-H} . Rozszerzony model stochastyczny Bratoża został wykorzystany do wyjaśnienia natury silnych wiązań wodorowych o różnorodnej konstytucji. Zauważono, iż kluczowym czynnikiem jest anharmonizm drgań ν_{X-H} .

Zaletą teorii Bratoża jest uwzględnienie efektów, towarzyszących wymianie protonów na deuterony, jak również zmienności struktur pasm ν_{X-H} w funkcji temperatury. Zdolność predykcyjna stochastycznej teorii Bratoża wydaje się być jednakże, w świetle wyników dotychczasowych badań spektralnych, niesatysfakcjonująca [3, 4, 184, 185, 189].

3.2.1.3. Teoria Romanowskiego-Sobczyka

Model Romanowskiego i Sobczyka stanowi rozwinięcie teorii Bratoża. U jego podstaw leży założenie stochastycznego rozkładu energii drgań $\gamma_{X\cdots Y}$, $\delta_{X\cdots Y}$ i $\nu_{X\cdots Y}$ układów monomerycznych. Oscylacje $X\cdots Y$ modyfikują energie protonowych przejść wibracyjnych, co w konsekwencji rzutuje na przebiegi krzywych energii potencjalnej. W ujęciu dyskutowanej teorii poddać można

interpretacji zależność rozkładu intensywności pasm ν_{X-H} symetrycznych układów wiązań wodorowych od energii odpowiadających im oscylacji. Zauważono, iż w przypadku wiązań silnych pasma ν_{X-H} są asymetryczne oraz poszerzone.

Wyniki badań efektów izotopowych H/D pozwalają stwierdzić, że dla trwałych mostków wodorowych zmniejszeniu ulega wartość względnego przesunięcia pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} . Konsekwencją podstawienia protonów deuteronami jest wydłużenie mostków, co wpływa z kolei na kształty konturów krzywych energii potencjalnej.

Model Romanowskiego-Sobczyka uwzględnia – jako czynnik determinujący długości wiązań wodorowych – temperaturę. Jej obniżenie prowadzi do przesunięć pasm ν_{X-H} słabych mostków do niskoenergetycznych obszarów widm w zakresie podczerwieni, co wynika ze skrócenia wiązań wodorowych. Pasma te stają się ponadto węższe [190].

3.2.1.4. Teoria Robertsona-Yarwooda

Teoretyczny model Robertsona i Yarwooda jako pierwszy tłumaczy własności spektralne w zakresie podczerwieni słabych wiązań wodorowych lub deuterowych, utworzonych w roztworach na bazie rozpuszczalników inertynych. Autorzy jako źródło obserwowanych anomalii – poszerzenia oraz rozmycia pasm ν_{X-H} – wskazują relaksację drgań ν_{X-H} , co stanowić miałyby konsekwencję sprzężenia rozciągających drgań protonowych oraz wiązań wodorowych. Drgania mostków wodorowych generują zmiany momentu dipolowego układów $X-H\cdots Y$, co powoduje fluktuacje lokalnego pola elektrycznego. Zmiany te winny być przyczyną – charakterystycznego dla wodorowo związanych układów – poszerzenia pasm ν_{X-H} [191, 192].

3.2.1.5. Teoria Abramczyk

Zaproponowany model teoretyczny zakłada, iż za kształtowanie struktur subtelnych pasm ν_{X-H} odpowiedzialne są dwa czynniki. Teoria ta została opracowana w celu wyjaśnienia własności spektralnych w podczerwieni słabych wiązań wodorowych w ich zbiorowościach. Stanowi ona rozwinięcie teorii Robertsona-Yarwooda, gdyż w jej ramach oddziaływania cząsteczek wodorowo związanych z cząsteczkami inertynych rozpuszczalników („kąpiel termiczna”) są źródłem obserwowanych efektów. Uwzględnia ponadto wpływ zmian polarności wiązań, jednakże zaniedbuje efekty, brane pod uwagę we wcześniej opracowanych modelach: rezonans Fermiego

oraz anharmonizm drgań wiązań asocjatyw wodorowych (ν_{X-H} i $\nu_{X\cdots Y}$).

Model ten opiera się na koncepcji sprzężeń drgań ν_{X-H} i $\nu_{X\cdots Y}$. Ponieważ na energie wiązań kowalencyjnych wpływają oddziaływania z molekułami rozpuszczalników, sprzężenia te są limitowane z racji obniżenia wartości stałych siłowych wiązań X–H. Zjawisko to, wspólnie z rozproszeniem energii drgań $\nu_{X\cdots Y}$ poprzez kontakt z cząsteczkami rozpuszczalników, przyczynia się do utraty spójności fazowej drgań ν_{X-H} i $\nu_{X\cdots Y}$ (relaksacja fazowa).

Następstwem powstawania wiązań wodorowych jest zmiana polarności wiązań X–H. Oddziaływania dipol-dipolowe pomiędzy niezaangażowanymi w tworzenie mostków wodorowych fragmentami molekuł a wiązaniem X–H o zaburzonym rozkładzie gęstości elektronowej stanowią czynnik determinujący własności spektralne w zakresie podczerwieni pasm ν_{X-H} . Oddziaływania multipolowe nie są w modelu tym uwzględniane [193, 194].

3.2.1.6. Teoria Henri-Rousseau-Blaise'a

Zaproponowany przez Henri-Rousseau i Blaise'a model bazuje na teorii podanej przez Maréchal'a i Witkowskiego („silnego sprzężenia”). Zakłada on bowiem zachodzenie silnych sprzężeń anharmonicznych drgań szybkich ν_{X-H} z oscylacjami $\nu_{X\cdots Y}$ o niskiej energii centrosymetrycznych dimerów cyklicznych wiązań wodorowych. Teoria ta traktuje oddziaływanie pola elektrycznego wiązki promieniowania wzbudzającego z materią jako zaburzenie, co stanowi podstawę teorii „liniowej odpowiedzi”. Sukcesywnie rozwijany model Henri-Rousseau-Blaise'a, przez analogię do własności pola elektrycznego, nazywany jest synonimicznie „relaksacyjnym”.

Intensywność przejść jest, w ramach analizowanej teorii, proporcjonalna do wartości funkcji autokorelacji operatora momentu dipolowego drgań ν_{X-H} . Zależność ta, po dokonaniu transformacji Fouriera, ma postać

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{M}(t) \exp(-i\omega t) dt = 2 \operatorname{Re} \int_0^{+\infty} \hat{M}(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (3.18)$$

gdzie

$I(\omega)$	intensywność przejść widmowych;
$\hat{M}(t)$	operator momentu dipolowego.

Funkcja autokorelacji operatora momentu dipolowego jest proporcjonalna do wartości śladu macierzy, stanowiącej trójoperatorowy iloczyn. Daje to warunek

$$\hat{M}(t) \propto \text{tr}\{\hat{\rho}(0)\hat{\mu}(0)\hat{\mu}(t)\} \quad , \quad (3.19)$$

gdzie

$\hat{\rho}(0)$	operator gęstości elektronowej w stanie równowagi stochastycznej;
$\hat{\mu}(0)$	operator momentu dipolowego w stanie początkowym;
$\hat{\mu}(t)$	operator momentu dipolowego w chwili t .

Operator momentu dipolowego w chwili t wyraża się relacją

$$\hat{\mu}(t) \propto \exp(-i\hbar^{-1}\hat{H}_{tot}t)\hat{\mu}(0)\exp(i\hbar^{-1}\hat{H}_{tot}t) \quad , \quad (3.20)$$

gdzie

\hat{H}_{tot} pełny hamiltonian układu wiązań wodorowych.

Teoria Henri-Rousseau-Blaise'a uwzględnia wpływ otoczenia na dynamikę wiązań wodorowych. Zjawiskiem wywierającym wpływ na proces generowania pasm ν_{X-H} jest tłumienie. Wyróżnić można mechanizmy polegające na:

- relaksacji drgań ν_{X-H} i transporcie ich energii poza mostki wodorowe (tłumienie bezpośrednie);
- transporcie energii gasnących drgań ν_{X-H} do otoczenia poprzez, sprzężone anharmonicznie, drgania $\nu_{X...Y}$ (tłumienie pośrednie).

Miarą siły wskazanych oddziaływań są współczynniki tłumienia drgań ν_{X-H} (γ_v') i $\nu_{X...Y}$ (γ_v''). Spektralne konsekwencje realizacji owych mechanizmów są odmienne. Decydującym o generowaniu struktur subtelnych pasm czynnikiem jest, w ramach zaproponowanej teorii, tłumienie pośrednie. Zauważono, że pasma wąskie są wówczas generowane, gdy udział tłumienia bezpośredniego jest nieznaczny.

Teoria Henri-Rousseau-Blaise'a bazuje na zaawansowanym aparacie matematycznym, z czego wynika konieczność poddania uzyskanych na jej gruncie wyników złożonej interpretacji. Funkcja (3.19) zależy bowiem od:

- temperatury ośrodka (T);
- anharmonicznego sprzężenia szybkich i wolnych drgań rozciągających (α);
- częstości kątovej szybkich drgań rozciągających (ω_v');
- częstości kątovej wolnych drgań rozciągających (ω_v'');
- częstości kątovej drgań zginających (ω_δ);
- współczynników tłumienia szybkich drgań rozciągających (γ_v');
- współczynników tłumienia drgań zginających (γ_δ);
- sprzężenia Davydova rezonansowych stanów wzbudzonych szybkich drgań rozciągających (V);
- sprzężenia Fermiego pierwszego stanu wzbudzonego szybkich drgań rozciągających i drgań zginających (L).

Obliczenia w ramach teorii Henri-Rousseau-Blaise'a, uwzględniające założenia modelu Maréchala-Witkowskiego, prowadzone są w ramach przybliżenia adiabatycznego. Oznacza to, że drgania ν_{X-H} , których częstości kątove liniowo zależą od współrzędnych wiązań $X\cdots Y$, oraz $\nu_{X\cdots Y}$ separuje się. Podejście takie pozwala opisać mostki wodorowe dwojako, w zależności od stopnia wzbudzenia wibracyjnego drgań ν_{X-H} . W stanie podstawowym drgań ν_{X-H} pojedyncze wiązania wodorowe traktować można jako oscylatory harmoniczne, natomiast w stanie wzbudzonym – jako oscylatory o przesuniętych położeniach równowagi. Następstwem wzbudzenia wyłącznie jednego z drgań ν_{X-H} pozostają – pod warunkiem sprzężenia szybkich drgań w dwóch stanach zdegenerowanych – specyficzne oddziaływania, które prowadzą do wzbudzenia bliźniaczych fragmentów dimerów (sprzężenia typu Davydova).

Istotną modyfikacją teorii „relaksacyjnej” jest uwzględnienie mechanizmu łamania oscylacyjnych reguł wyboru dozwolonych w zakresie podczerwieni przejść. Pozwoliło to na dokładniejsze odtworzenie struktur subtelnych widm gazowych i ciekłych próbek CH_3COOH . Model Henri-Rousseau-Blaise'a jest, pomimo tego faktu, nieadekwatnym narzędziem badań własności spektralnych w podczerwieni wyższych oligmerów wiązań wodorowych. Teoria „relaksacyjna” ma ograniczone zastosowanie do opisu zespołów wiązań wodorowych kryształów molekularnych. Wynika to z dominacji energetycznej sprzężeń ekscytonowych nad oddziaływaniami relaksacyjnymi, polegającymi na oddawaniu, poprzez sprzęganie się, energii oscylacji mostków wodorowych do otoczenia. Odmienna natura oddziaływań stabilizujących układy wiązań wodorowych w fazach ciekłej i stałej warunkuje, pomimo złożonego aparatu teoretycznego, wskazane ograniczenia modelu Henri-Rousseau-Blaise'a [189, 195, 196].

3.2.2. Ilościowe teorie widm w zakresie podczerwieni – podsumowanie

Przedstawiony w paragrafie 3.2.1 zarys teorii ilościowych, wykorzystywanych do interpretacji własności spektralnych wodorowo związanych układów cząsteczkowych, stanowi wybór najważniejszych koncepcji, rozwijanych przez ostatnich pięć dekad. Świadczy to o niemałym zainteresowaniu dyskutowaną problematyką badawczą, zważywszy na – stosunkowo szybki i niewspółmierny – rozwój jej zaawansowanych narzędzi teoretycznych na tle rozwiązań technicznych.

Wyróżnikiem przedstawionych modeli teoretycznych o naturze wibracyjnej jest ich bazowanie na przybliżeniu Borna-Oppenheimera. Stanowi to, jak zostanie wykazane w świetle wyników najnowszych badań, naczelny ich mankament.

Warto podkreślić, iż modelem o doniosłym znaczeniu jest teoria „silnego sprzężenia” Maréchala-Witkowskiego, która – jako jedyna spośród przytoczonych – nie uwzględnia wpływu otoczenia na procesy generowania struktur subtelnych widm wiązań wodorowych w zakresie podczerwieni. Ponadto, wyłącznie w ramach teorii „silnego sprzężenia” drgania $\nu_{X...Y}$ analizowane są nie w ujęciu semiklasycznym, a kwantowo-mechanicznym.

Punktem zwrotnym w rozwoju spektroskopii w zakresie podczerwieni było odkrycie efektów spektralnych, związanych z izotopowym rozcieńczeniem deuteronami sieci krystalicznych wodorowo związanych molekuł [16 – 20] oraz anomalną ewolucją temperaturową widm, niezgodną z regułami wyboru dozwolonych przejść [127 – 130]. Prace te okazały się ważne ponadto dlatego, że postawiły pod znakiem zapytania dotychczasowe koncepcje, pomocne w interpretacji własności spektralnych w zakresie podczerwieni układów molekularnych w stanie gazowym oraz fazach skondensowanych, w tym monokryształów. Do modeli tych należy, w szczególności, rezonans Fermiego. Narzędzie to, utrwalone w literaturze przedmiotu i stanowiące podstawę wielu zaawansowanych teorii, wydaje się być nieefektywne w interpretacji nowo odkrytych, specyficznych zjawisk spektralnych [3 – 5, 9 – 20, 115, 116, 125, 127, 184 – 270].

Należy podkreślić, iż niezbędnym krokiem w odkryciu niekonwencjonalnych efektów spektralnych jest rozwinięcie eksperymentu. Dotychczas prowadzone prace opierały się na pomiarach próbek gazowych bądź ciekłych, a konstruowane na ich podstawie fundamenty teorii starano się sukcesywnie stosować do opisu widm próbek preparatów polikrystalicznych. Rejestracja widm w zakresie podczerwieni monokryształów z wykorzystaniem promieniowania spolaryzowanego, w szerokim przedziale temperatur, pozwoliła wyjaśnić efekty spektralne, będące atrybutami konglomeratów wiązań wodorowych [3 – 7, 14 – 20].

Badania dynamiki zespołów wiązań wodorowych kryształów molekularnych, na drodze

złożonego eksperymentu spektroskopowego, od ponad dwu dekad stanowią domenę Zakładu Fizyki Chemicznej [11 – 20, 115 – 119, 125 – 135]. Przedsięwzięcia te stanowią rozwinięcie idei, koncentrujących się na analizie własności spektralnych w podczerwieni kryształów wodorowo związanych molekuł kwasu heksanodiowego (adypinowego) [185, 186] oraz 1,3-diazolu (imidazolu) [197 – 199]. Widma tych układów rejestrowano w bardzo szerokim zakresie temperatur (T [K] $\approx 5 - 300$), z wykorzystaniem promieniowania spolaryzowanego. Pomimo uzyskania wartościowych wyników, pozwalających wnioskować o złożonej naturze generowania pasm ν_{X-H} , prace te zostały zarzucone. Przyczyniły się do tego trudności związane z interpretacją rezultatów, ale i z organizacją samych pomiarów spektroskopowych.

3.3. Teoria Davydova ekscytonów molekularnych

Wyniki badań spektralnych w zakresach nadfioletu i widzialnym arenów potwierdzają przewidywania teoretyczne, zakładające udział w ich realizacji sprzężeń ruchów elektronowych oraz niskoenergetycznych oscylacji jąder [36 – 40, 196, 200, 201, 210 – 212]. Rezultaty dotychczasowych badań empirycznych i teoretycznych z dziedziny spektroskopii w zakresie podczerwieni wodorowo związanych układów ugruntowały konieczność rozważania sprzężeń protonowych drgań rozciągających o wysokich energiach i powolnych drgań mostków wodorowych. Formalne podobieństwo wskazanych metod spektroskopowych stało się czynnikiem inicjującym powstanie nowego modelu [184 – 188], bazującego na teorii ekscytonów molekularnych Davydova [200, 201]. Teoria Davydova, wiążąca symetrię cząsteczek węglowodorów aromatycznych i wykazywane przez nie własności spektralne w zakresie widzialnym i nadfiolecie, stanowiła jedyne narzędzie, służące interpretacji widm elektronowych kryształów molekularnych.

Teoria ta – w pierwotnym ujęciu – dotyczy zjawisk, których badania datowane są na lata trzydzieste dwudziestego wieku [200 – 203]. Analizy procesów, będących konsekwencją oddziaływania promieniowania z materią kryształów molekularnych, dowiodły, iż w wyniku absorpcji fotonów cząsteczki ich ulegają wzbudzeniom, które obejmują sąsiednie obszary sieci krystalicznych. Rozproszeniu energii na drodze migracji ekscytonów, zlokalizowanych na atomach par elektron-dziura, nie towarzyszy przeniesienie ładunku. Idealne ekscytony (Frenkla) przemieszczają się jako fale niegasnące [42, 212, 217, 271 – 283].

Rozwinięta po niemalże dwóch dekadach teoria, formalizm której bazuje na teorii grup,

wiąże energie stacjonarnych stanów cząsteczek kryształów molekularnych z ich symetrią lokalną. Można wykazać, że grupy symetrii lokalnych stanowią podgrupy grup symetrii cząsteczek izolowanych. Rozważania dotyczące oddziaływań ekscytonowych wymagają uwzględnienia kombinacji oryginalnych elementów symetrii kryształów oraz typów ich sieci. Każda z grup przestrzennych posiada niezmienniczą względem translacji podgrupę, będącą liniową kombinacją wektorów sieci. Przechodzące przez jeden punkt sieci elementy symetrii generują grupy punktowe. W teorii grup definiuje się grupę ilorazową (*factor group*), która jest izomorficzna z daną grupą punktową. Wnioskiem z teorii Davydova jest ważna relacja, wiążąca liczbę stanów grup lokalnych oraz generowanych, po ich rozszczepieniu, stanów grup ilorazowych. Okazuje się bowiem, iż każdy ze stanów dowolnej grupy lokalnej ulega degeneracji na tyle stanów grupy ilorazowej, ile razy jej nieprzywiedlna reprezentacja zawiera się we wszystkich reprezentacjach danej grupy ilorazowej [44, 57, 58, 103, 176, 204, 205, 217].

Spektakularne rezultaty wykorzystania do interpretacji widm elektronowych kryształów molekularnych węglowodorów aromatycznych (benzenu, naftalenu, antracenu, tetracenu) teorii Davydova przyczyniły się do jej modyfikacji, celem opisu widm rejestrowanych w zakresie podczerwieni. Punktem wyjścia stało się odnalezienie związku pomiędzy strukturami wibracyjnymi przejść elektronowych oraz zachodzących w podczerwieni. Oryginalny model teoretyczny Davydova nie uwzględnia oscylacji molekularnych. Zmodyfikowany, na potrzeby badań spektroskopowych wiązań wodorowych, aparat matematyczny nie pomija drgań cząsteczek (Witkowski) [206, 207]. Istotną jego modyfikację stanowi włączenie do rozważań słabych oraz silnych sprzężeń – w obrębie układów dimerowych – ruchów elektronowych i jądrowych.

Najważniejszym spośród rozszerzeń [202, 208] teorii oddziaływań wibronowych jest przystosowanie jej do opisu układów bardziej złożonych, których komórki elementarne zawierają dwa – symetrycznie nierównoważne – cykliczne dimery centrosymetryczne (Wójcik). Interpretacja widm w podczerwieni polikrystalicznych próbek wybranych amin heterocyklicznych przeprowadzona została przy założeniu silnego anharmonizmu szybkich drgań ν_{X-H} oraz niskoenergetycznych oscylacji $\nu_{X...Y}$. Wskazane ujęcie interpretacyjne bazuje zatem, obok teorii Davydova, na modelu Maréchała-Witkowskiego. Celem odtworzenia struktur subtelnych pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} stosowana jest funkcja δ Diraca [184, 185]. Zastąpienie jej funkcją $\text{sech } x [(\cosh x)^{-1}]$ pozwala na efektywniejsze odtworzenie pasm ν_{X-H} oraz ν_{X-D} widm w podczerwieni kryształów molekularnych prostych kwasów monokarboksylowych (Flakus) [187, 188].

3.4. Efekty spektralne w podczerwieni wiązań wodorowych

Interpretacja własności spektralnych w ujęciu teorii Maréchala-Witkowskiego układów w fazie krystalicznej każe przypuszczać, iż nie jest ona w pełni adekwatnym do tego celu narzędziem. Pomimo doniosłego znaczenia rezultatów badań spektroskopowych polikryształów w zakresach częstości pasm ν_{X-H} oraz ν_{X-D} , genezy pewnych szczególnych anomalii spektralnych nie sposób interpretować wyłącznie na gruncie oddziaływań czysto wibracyjnych. Obecność ich wyjaśnić można przy założeniu sprzężeń oscylacji jąder i ruchów elektronowych – sprzężeń wibronowych.

Efekty spektralne, charakterystyczne dla zarejestrowanych z wykorzystaniem spolaryzowanego promieniowania widm monokryształów, związane są z ewolucją temperaturową pasm ν_{X-H} oraz ν_{X-D} , jak również nielosowym rozkładem protonów i deuteronów w obrębie wiązań wodorowych. Obserwowane fenomeny stanowią następstwo zachodzenia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych [12, 16 – 20, 115, 116, 125 – 130, 200].

3.4.1. Układy molekularne czyste izotopowo

Rejestracja w szerokim zakresie temperatur, z wykorzystaniem spolaryzowanego promieniowania w obszarze podczerwieni, widm monokryształów kwasów monokarboksylowych, tworzących łańcuchy wiązań wodorowych, pozwoliła rzucić nowe światło na dyskutowaną problematykę badawczą.

Analizując widma spolaryzowane czystych izotopowo układów molekularnych wskazanej klasy – zawierających wyłącznie protony bądź deuterony w obrębie mostków oraz fragmentów niezaangażowanych w ich tworzenie – można wykazać, iż pasma ν_{O-H} (ν_{O-D}), o charakterystycznie wykształconych obwiedniach, złożone są z dwu gałęzi. Gałęzie te charakteryzują wyraźnie odmienne własności polaryzacyjne. Rejestracja widm w funkcji temperatury pozwala ujawnić szczególne efekty spektralne, polegające na nieregularnej ewolucji składowych gałęzi owych pasm. W ramach dotychczas stosowanych, czysto wibracyjnych, modeli teoretycznych nie pozostaje możliwym wyjaśnienie odstępstw od reguł wyboru przejść do wzbudzonych stanów oscylacyjnych [16 – 20, 115, 125, 126, 186, 244].

3.4.1.1. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru

Atrybutami dozwolonych regułami symetrii przejść do stanu niepełnosymetrycznego (A_u) są gałęzie pasm ν_{X-H} , wyróżniające się umiarkowanie znacznymi wartościami intensywności. W przypadku widm układów molekularnych, wykazujących tendencję do tworzenia cykli wiązań wodorowych, charakterystyczna jest obecność anomalnie intensywnych, długofalowych gałęzi pasm ν_{X-H} . Teoretycznie są one generowane przez przejścia do pełnosymetrycznego stanu wzbudzonego (A_g).

Po raz pierwszy problem łamania reguł wyboru dipolowych przejść oscylacyjnych w widmach stabilizowanych wiązaniami wodorowymi układów cząsteczkowych został podjęty, w ujęciu modelowego dimeru, ponad ćwierć wieku temu [20]. Jako najważniejsze źródła anomalnych efektów podano sprzężenia natury wibronowej, jakościowo podobne do determinujących własności spektralne w zakresach nadfioletu oraz promieniowania widzialnego układów molekularnych, zawierających sprzężone orbitale π . Mechanizm odpowiedzialny za promocję zabronionych w zakresie podczerwieni przejść stanowi swoiste „odwrócenie” wibronowego mechanizmu Herzberga-Tellera. Należy zauważyć, iż zaproponowany model pozwala na interpretację własności spektralnych w podczerwieni kryształów molekularnych, w sieciach których zidentyfikować można dimery, stabilizowane mostkami $N-H \cdots S=C$ [20, 44, 46, 100, 107].

Kluczową rolę w zaproponowanym mechanizmie łamania reguł wyboru przejść oscylacyjnych odgrywa również anharmonizm drgań ν_{X-H} , któremu towarzyszą oddziaływania rezonansowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi w ich wibracyjnych stanach wzbudzonych. Anharmonizm drgań ν_{X-H} jest determinowany przez różnice mas indywiduów, tworzących rozpatrywane wiązania, toteż należy podkreślić konieczność uwzględnienia w badaniach spektroskopowych układów izotopowo rozcieńczonych deuteronami [20, 44, 107, 115, 125, 200].

Mechanizm typu Herzberga-Tellera łamania oscylacyjnych reguł wyboru przejść w podczerwieni nie stanowi jednakże adekwatnego narzędzia teoretycznego do interpretacji podczerwonych widm kwasów karboksylowych. Zrealizowane przed kilkoma laty w Zakładzie Fizyki Chemicznej badania wykazały, iż obserwowane anomalie spektralne można wytłumaczyć w oparciu o założenia, przekraczające predykcyjną moc dotychczas stosowanego modelu. Złożona natura badanych oddziaływań, których droga realizacji uzależniona jest od konstytucji elektronowej, ujawnia się bowiem w trakcie rejestracji w temperaturach bardzo niskich widm w zakresie podczerwieni.

3.4.1.2. Zmienność mechanizmów generowania widm w funkcji temperatury

Zagadnienia związane z wzajemnym oddziaływaniem wiązań wodorowych stanowią, pomimo znaczącego rozwoju ilościowych modeli teoretycznych, istotny problem badawczy. Efekty obserwowane w widmach w zakresie podczerwieni układów molekularnych, zawierających centrosymetryczne dimery cykliczne wiązań wodorowych, zostały wytłumaczone niedawno. Dotyczy to, między innymi, zależności rozkładu intensywności pasm ν_{X-H} od struktury elektronowej asocjatów oraz temperatury [127].

W przypadku kwasów monokarboksylowych, których molekuly zawierają alifatyczne, nierozgałęzione szkielety węglowe, pasma ν_{O-H} widm zarejestrowanych w wysokich temperaturach (T [K] ≈ 298) charakteryzują się obecnością długofalowych gałęzi o niskich, w porównaniu z gałęziami wysokoenergetycznymi, intensywnościach. Obniżeniu temperatury rejestracji widm do bliskiej wrzenia ciekłego azotu (T [K] ≈ 77) towarzyszy jedynie nieznaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowych, jednak nie pozostają one intensywniejsze od gałęzi wysokoenergetycznych.

Własności spektralne kwasów, w molekułach których grupy karboksylowe odseparowane są od centrów aromatycznych przez grupy metylenowe, pozostają – w ujęciu jakościowym – podobne do wykazywanych przez związki alifatyczne, przynależne do wskazanej klasy. Dotyczy to widm wysoko- oraz niskotemperaturowych.

Analiza widm w zakresie podczerwieni kwasów monokarboksylowych, których grupy funkcyjne znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie rozległych rdzeni π -elektronowych, obejmująca efekty temperaturowe w zakresie częstości pasm ν_{O-H} , jednoznacznie wskazuje na silny wpływ konstytucji elektronowej asocjujących molekuł na własności spektralne wiązań wodorowych. Wpływ ów manifestuje się w postaci odmiennego, w porównaniu z kwasami przynależnymi do poprzednich grup, przebiegu ewolucji temperaturowej gałęzi składowych pasm, będących atrybutami rozciągających drgań protonowych. Okazuje się, iż niskoenergetyczne gałęzie pasm ν_{O-H} widm wysokotemperaturowych cechują się wysokimi wartościami względnych intensywności integralnych. Wartości stosunków intensywności gałęzi długo- do krótkofalowych wzrastają wraz z obniżaniem temperatury próbek do bliskiej wrzenia ciekłego azotu.

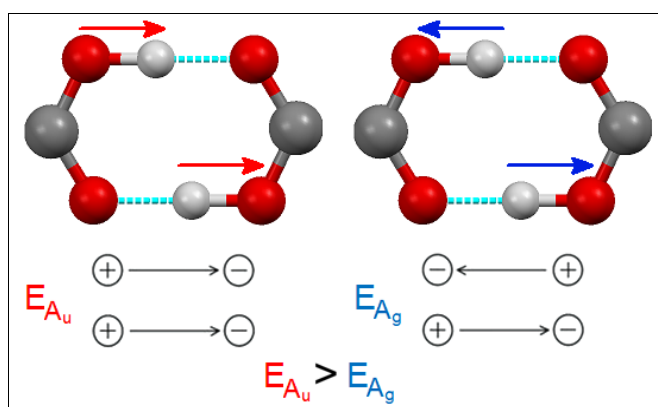
Własności spektralne łańcuchowych układów wiązań wodorowych pozostają z grubsza odmienne w porównaniu z uprzednio diskutowanymi. W przypadku układów zawierających rdzenie aromatyczne w bezpośrednim sąsiedztwie wiązań wodorowych, rozkład intensywności gałęzi pasm ν_{O-H} zarejestrowanych w podczerwieni widm jest jakościowo zbliżony do charakterystycznego dla widm alifatycznych, nierozgałęzionych kwasów karboksylowych, tworzących cykle $(COOH)_2$. W przypadku układów łańcuchowych, zbudowanych z molekuł

niezawierających łatwo polaryzowalnych elektronów (z wyjątkiem orbitali π grup karbonylowych oraz tiokarbonylowych), własności spektralne nie są jakościowo zbieżne z wykazywanymi przez proste, nasycone kwasy karboksylowe, tworzące cykle $(\text{COOH})_2$. Ewolucja gałęzi pasm $\nu_{\text{O-H}}$ jest ekstremalnie silnie zależna od temperatury [15, 20, 115, 116, 125 – 130, 200 – 203].

Dotychczasowe prace, poświęcone problematyce modelowych dimerów wiązań wodorowych, skłaniały ku temu, aby cykl $(\text{COOH})_2$ uważać za najważniejszy nośnik własności spektralnych w zakresie podczerwieni. Argumentacja ta wydaje się jednakże, w świetle wyników dotychczasowych badań, nie w pełni nieuzasadniona. Za jej odrzuceniem przemawia fakt, iż nie podejmowano polemiki związanej z efektami o podłożu wibronowym [7, 10].

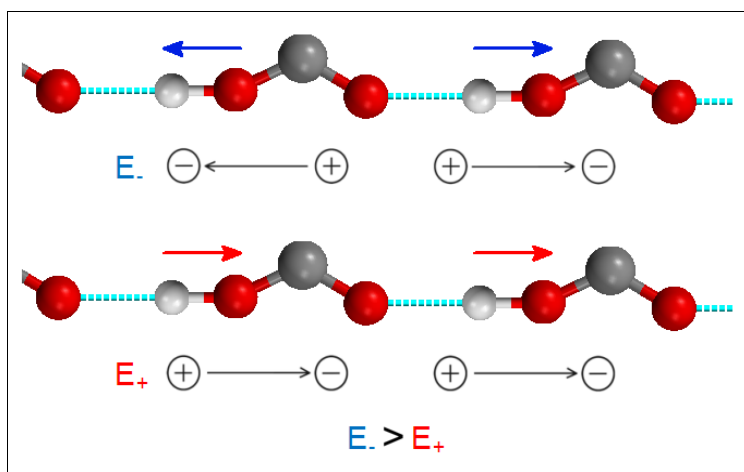
Wyniki badań przeprowadzonych w Ośrodku macierzystym dowodzą, iż mechanizm rządzący generowaniem widm układów cyklicznych wiązań wodorowych jest złożony. Konkluzję tę potwierdza fakt niemożności wyjaśnienia w oparciu o mechanizm promocji zabronionych w zakresie podczerwieni przejść (inwersja mechanizmu Herzberga-Tellera) własności spektralnych kryształów molekularnych aromatycznych kwasów karboksylowych o różnorodnej konstytucji, których widma charakteryzują się obecnością bardzo intensywnych gałęzi niskoenergetycznych pasm $\nu_{\text{O-H}}$ [17 – 20, 44, 46, 100, 107, 115 – 119, 125 – 135].

Dla centrosymetrycznych dimerów cyklicznych wiązań wodorowych dowiedziono, iż zorientowane równoległe wektory dipolowych momentów przejść wibracyjnych są odpowiedzialne za generowanie – w świetle dotychczasowego stanu wiedzy – dozwolonych przez reguły symetrii, intensywnych gałęzi krótkofalowych. Takowa orientacja wektorów jest specyficzna dla protonowych drgań zachodzących w przeciwfazie. W przypadku antyrównoległej orientacji wektorów (protonowe drgania pozostają zgodne w fazie), generowane pasma niskoenergetyczne odpowiadają symetrycznie wzbronionym wzbudzeniom pełnosymetrycznych drgań $\nu_{\text{O-H}}$ (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Sprzężenia ekscytonowe typu Davydova, obejmujące cykliczny dimer wiązań wodorowych

W przypadku liniowej orientacji wektorów momentów przejść, intensywniejszymi stają się gałęzie długofalowe pasm ν_{X-H} . Generujące je drgania mostków wodorowych są zgodne w fazie. Wzbudzenie drgań ν_{X-H} zachodzących w przeciwfazie jest odpowiedzialne za generowanie gałęzi wysokoenergetycznych. Inwersja intensywności gałęzi wiąże się ze zmianą znaków energii dipolowych oddziaływań ekscytonowych (rys. 3.4).

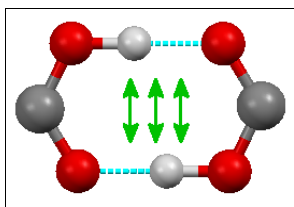


Rys. 3.4. Dimer liniowy wiązań wodorowych, w obrębie którego realizowane są sprzężenia typu Davydova

Model dipol-dipolowy, na gruncie którego interpretowano w sposób uproszczony oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanach wzbudzonych, nie jest narzędziem odpowiednim do wyjaśnienia obserwowanych anomalii spektralnych. Model ów nie zakłada bowiem udziału elektronów w sprzęganiu się mostków [127].

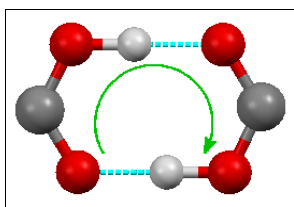
W ramach opracowanego modelu, mechanizm generowania widm w zakresie podczerwieni związków tworzących cykle $(COOH)_2$ realizowany może być w dwojaki sposób, w zależności od budowy elektronowej i temperatury. Mostki wodorowe traktować można – w świetle przedstawionej argumentacji – jako dimery, sprzęgające się ekscytonowo poprzez przestrzeń, jak i łańcuchy zamknięte, w ramach których oddziaływania ekscytonowe zachodzą pomiędzy sąsiednimi wiązaniami w obrębie pojedynczych zespołów.

W przypadku nieobecności rdzeni aromatycznych, sprzężenia pomiędzy mostkami zachodzą poprzez przestrzeń. Są to słabe oddziaływania typu dyspersyjnego, w ramach których następuje realizacja submechanizmu typu „bok do boku” sprzężeń ekscytonowych typu Davydova. Wariant ten jest ponadto typowy dla układów, w których cykle $(COOH)_2$ odseparowane są od centrów aromatycznych (rys. 3.5). Przykładem związku, którego wiązania wodorowe oddziałują wedle wskazanego wariantu mechanizmu ekscytonowego jest kwas tiolo-2-etanowy (2-tienylooctowy).



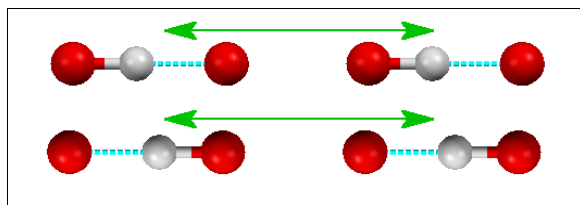
Rys. 3.5. Oddziaływania typu „bok do boku”, angażujące mostki wodorowe dimeru cyklicznego

Sąsiedztwo cykli wiązań wodorowych z układami elektronów zdelokalizowanych aktywuje submechanizm, polegający na sprzęganiu się protonowych drgań rozciągających z – generowanym w obrębie cykli $(\text{COOH})_2$ – prądem elektronowym. Submechanizm typu „ogon do głowy” sprzężeń ekscytonowych typu Davydova pozostaje dominującym w niskich temperaturach (rys. 3.6). Wariant ten jest odpowiedzialny za determinowanie własności spektralnych w zakresie podczerwieni, między innymi, kwasu tiolo-2-propenowego (2-tienyloakrylowego).



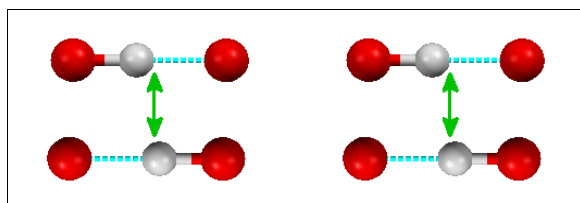
Rys. 3.6. Mechanizm sprzężenia „ogon do głowy” w cyklicznym dimerze wiązań wodorowych

Przeważająca większość układów molekularnych, w sieciach których obecne są dimery wiązań wodorowych, wykazuje regularne własności spektralne, ponieważ ich widma nie wskazują na łamanie reguł wyboru przejść dozwolonych w zakresie podczerwieni. Gałęzie długofalowe pasm $\nu_{\text{X-H}}$ widm takowych układów pozostają, szczególnie w temperaturach niskich, umiarkowanie intensywne. Od prawidłowości tej istnieją jednakże nieliczne wyjątki. Spolaryzowane widma w zakresie podczerwieni piryd-2(1*H*)-onu (piryd-2-onu) oraz pirydo-2(1*H*)-tionu (pirydo-2-tionu) charakteryzują się anomalnym rozkładem intensywności gałęzi pasm $\nu_{\text{X-H}}$. Ich zachowanie spektralne zbliżone jest, zwłaszcza w temperaturach niskich, do wykazywanych przez łańcuchowo asocjujące układy molekularne. Wśród wskazanych układów molekularnych, do których należy między innymi 1,2-diazol (1*H*-pirazol), sprzężenia natury ekscytonowej realizowane są pomiędzy sąsiadującymi – w ramach pojedynczych łańcuchów – wiązaniami wodorowymi (sprzężenia typu „ogon do głowy”). Należy zauważyć, iż jakościowo podobne własności spektralne wykazują aromatyczne kwasy karboksylowe. Łańcuchy wiązań wodorowych kryształów 1*H*-pirazolu oddziałują z sobą wedle mechanizmu, którego schemat ilustruje rys. 3.7.



Rys. 3.7. Droga realizacji sprzężenia „ogon do głowy” dla przypadku liniowego dimeru wiązań wodorowych

Nieregularne własności spektralne w zakresie podczerwieni charakteryzują także układy, w których sieciach obecne są łańcuchowe zespoły wiązań wodorowych. Okazuje się, iż zarejestrowane dla wybranych związków widma spolaryzowane w zakresie podczerwieni – między innymi dla *N*-fenyloetanamidu (acetanilidu), *N*-metylotioetanamidu (*N*-metylotioacetamidu) oraz kwasu etanowego (octowego) – wykazują jakościowe podobieństwo względem uzyskanych dla związków, tworzących dimery cykliczne, które nie sąsiadują z rozległymi centrami aromatycznymi. W takim przypadku konstytucji asocjatów, sprzężenia ekscytonowe zachodzą pomiędzy sąsiadującymi blisko mostkami, przynależnymi do tych samych cykli (sprzężenia typu „bok do boku”). Odpowiedni schemat oddziaływań ekscytonowych, angażujących wiązania wodorowe kryształów *N*-metylotioacetamidu, przedstawia rys. 3.8 [115 – 119, 200 – 204].



Rys. 3.8. Oddziaływania natury dyspersyjnej („bok do boku”), obejmujące wiązania wodorowe dimerów liniowych

Ważną część dorobku naukowego Zakładu Fizyki Chemicznej stanowią, kompletowane na przestrzeni lat, zarejestrowane w zakresie podczerwieni widma wyselekcjonowanych, alifatycznych kwasów α,ω -dikarboksylowych: pentanodiowego (glutarowego), heksanodiowego (adypinowego) i heptanodiowego (pimelinowego). Materiał doświadczalny wzbogacony został ponadto o widma otrzymane w podczerwieni dla związku nienasyconego: kwasu but-2-eno-1,4-dikarboksylowego [(*E*)- β -hydromukonowego]. Tytułem niniejszej pracy doktorskiej podjęte zostały badania, związane z własnościami spektralnymi w zakresie podczerwieni wybranych, modelowych kwasów dikarboksylowych, nienależących wyłącznie do ich najprostszego szeregu homologicznego. Czynnikiem inicjującym podjęcie badań była potrzeba zrozumienia wywieranego przez otoczenie chemiczne wpływu na dimery wiązań wodorowych, związanego z ich strukturą elektronową.

Można zatem – w świetle wyników badań własności spektralnych cyklicznych oraz

łańcuchowych układów wiązań wodorowych – postawić pytanie o naturę mechanizmów generowania widm kwasów dikarboksylowych, która najpewniej nie jest tożsama ze specyfiką mechanizmów znanych z osobna dla obu klas wiązań wodorowych. Odmienność ta wynikać powinna z połączenia strukturalnych cech kwasów monokarboksylowych, tworzących cykle $(\text{COOH})_2$, oraz układów, konstytuujących łańcuchy mostków wodorowych.

Zasadnym zatem wydaje się poznanie wpływu na własności spektralne zespołów wiązań wodorowych, wywieranego przez ugrupowania atomów, niebędące bezpośrednio zaangażowane w tworzenie mostków pomiędzy molekułami kwasów dikarboksylowych. Indukuje to potrzebę odnalezienia korelacji pomiędzy konstytucją związanych wodorowo agregatów molekularnych, to jest ich strukturą elektronową, a obserwowanymi efektami, która – z jednej strony – przyczyni się do pogłębienia i usystematyzowania już zdobytej wiedzy, jak również – z drugiej strony – pozwoli wytyczyć kierunki dalszych dociekań badawczych [115 – 119, 125 – 135, 200 – 204].

3.4.2. Układy wiązań wodorowych rozcieńczone izotopowo deuterionami

Konsekwencje spektralne zastąpienia – w obrębie mostków wodorowych – protonów deuterionami rozpatrywane były wyłącznie w aspekcie niewykraczającym poza ujęcie czysto wibracyjne, zatem z uwzględnieniem jedynie czynnika masowego. Owo postępowanie wydawało się być dopuszczalne, ponieważ – wedle uznanych wówczas teorii – sądzono, iż stężenie w sieciach kryształów molekularnych cyklicznych bądź łańcuchowych mostków protonowych oraz deuterionowych determinowane jest wyłącznie regułami stechiometrii, a wzajemna orientacja podlega rozkładowi normalnemu [3 – 6, 9, 10, 181 – 250].

Do poznania i zrozumienia niekonwencjonalnych efektów izotopowych H/D przyczyniły się, prowadzone od niemalże dwudziestu lat, badania Pracowników Zakładu Fizyki Chemicznej, których istotę stanowi analiza spolaryzowanych widm z zakresu podczerwieni kryształów molekularnych. Do odkrycia niekonwencjonalnych efektów spektralnych przyczyniło się wykorzystanie w badaniach układów molekularnych podstawionych izotopowo (H/D), a próby ich wyjaśnienia oparte zostały na termodynamice [11 – 20, 115, 125, 200].

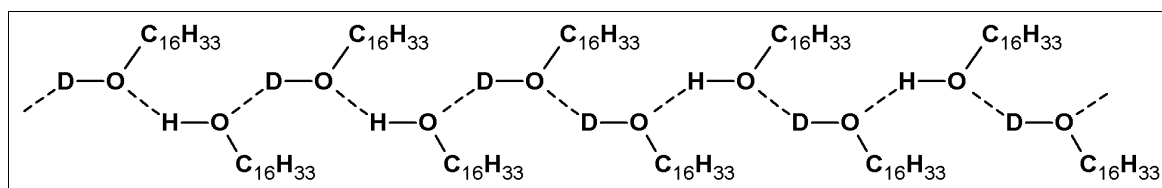
Analiza widm z zakresu podczerwieni izotopowo czystych oraz rozcieńczonych atomami deuteru kryształów molekularnych prowadzi do wniosku, iż protony i deuterony podlegają niestochastycznemu rozkładowi w obrębie wiązań wodorowych kryształów o zmiennym składzie izotopowym H/D. Fakt ten odnajduje potwierdzenie w postaci znacznej niezmienności pasm $\nu_{\text{X-H}}$ oraz $\nu_{\text{X-D}}$. Odkrycie „samoorganizacji” izotopowej H/D, będącej następstwem dynamicznej

kooperatywności mostków wodorowych, stanowi bardzo poważny wkład w rozwój współczesnej fizyki chemicznej [14 – 17, 20].

Sukcesywnie prowadzone prace pozwoliły odkryć i zrozumieć źródła kolejnych, niekonwencjonalnych efektów izotopowych H/D. Fenomen ów – efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu” – związany jest z niezaniechanym wpływem protonów i deuteronów, związanych kowalencyjnie w obrębie nieasocjujących fragmentów molekuł, na własności temperaturowe oraz polaryzacyjne widm w zakresie spektralnym podczerwieni wybranych kryształów molekularnych [16 – 20, 115 – 119, 125, 127, 132 – 135].

3.4.2.1. Efekty „samoorganizacji” izotopowej H/D

W ramach powszechnie uznawanej teorii, zaproponowanej w latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia, a rozwiniętej w kolejnej dekadzie, uważano rozkład protonów oraz deuteronów w sieciach krystalicznych za w pełni losowy. Fundament empiryczny zaproponowanej teorii stanowić miały, zarejestrowane w zakresie podczerwieni, widma monokrystalicznych preparatów wybranych *n*-alkan-1-oli (*n*-alkoholi) homologicznych, których cząsteczki poddano rozcieńczeniu izotopowemu deuteronami (C_2H_5OD , $C_6H_{13}OD$, $C_9H_{19}OD$, $C_{10}H_{21}OD$, $C_{11}H_{23}OD$, $C_{16}H_{33}OD$). Związki przynależne do analizowanej klasy istotnie nie wykazują tendencji do anomalii izotopowych H/D, czego dowodem spektralnym jest obecność w ich widmach pojedynczych, wąskich sygnałów, położonych pośrodku pasm ν_{O-H} . Schematyczne przedstawienie sieci jednego spośród izotopowo rozcieńczonych deuteronami układów molekularnych diskutowanego szeregu homologicznego – *n*-heksadekan-1-olu (alkoholu cetylowego) – ilustruje rys. 3.9 [14, 15].

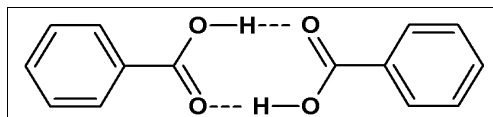


Rys. 3.9. Rozcieńczony izotopowo deuteronami asocjat alkoholu cetylowego

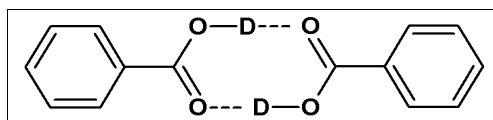
Losowy rozkład protonów i deuteronów w obrębie sieci krystalicznych analizowanych spektroskopowo alkoholi wydaje się być – w świetle wyników badań złożonych układów wiązań wodorowych, w obrębie których można wyróżnić ich łańcuchy, centrosymetryczne dimery (lub większe zespoły) cykliczne – ewenementem. Wymiana protonów na deuterony prowadzi, jako

proces równowagowy, do generowania pasm ν_{X-H} („szczątkowych”) i ν_{X-D} . Ponieważ obecność w widmach w podczerwieni pasm ν_{X-H} jest konsekwencją elucji deuteronów w trakcie wzrostu kryształów, celowym wydaje się przeanalizowanie ich własności temperaturowych oraz polaryzacyjnych na tle wykazywanych przez pasma ν_{X-D} . Stwierdzona bezsprzecznie niezmiennosc, w funkcji stężenia deuteronów, wyszczególnionych własności „szczątkowych” pasm ν_{X-H} każe zdecydowanie odrzucić dotychczasowe podejście teoretyczne. Należy podkreślić, iż nierozważnym było zatem wyselekcjonowanie jako reprezentatywnych układów molekularnych homologicznych *n*-alkoholi [16 – 20, 115 – 119, 125 – 135, 200 – 204].

Rejestracja widm w zakresie podczerwieni rozcieńczonych izotopowo – w cyklicznych asocjatach grup funkcyjnych – kryształów molekularnych pozwala stwierdzić pewną prawidłowość, charakteryzującą rozkład protonów i deuteronów. W sieciach krystalicznych wskazanych układów molekularnych obecne są wyłącznie dimery $(COOH)_2$ („HH”) lub $(COOD)_2$ („DD”). Dimery mieszane $(COOH)(COOD)$ („HD”) są, z wykorzystaniem spektroskopii w zakresie podczerwieni, niewykrywalne. Fragmenty molekuł, w obrębie których protony i deuterony grupują się w sposób nielosowy określa się mianem „domen”. Na podstawie wyników dotychczasowych badań wydaje się, iż „samoorganizacja” izotopowa H/D jest zjawiskiem charakterystycznym dla układów tworzących dimery centrosymetryczne wiązań wodorowych. Schematy przedstawiające sieci krystaliczne perprotonowanego (rys. 3.10) oraz izotopowo rozcieńczonego deuteronami (rys. 3.11) kwasu benzoowego przybliżają istotę dyskutowanego fenomenu [17, 18, 116].



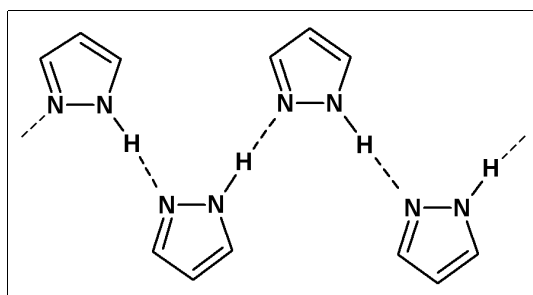
Rys. 3.10. Zdimerizowana postać czystego izotopowo kwasu benzoowego



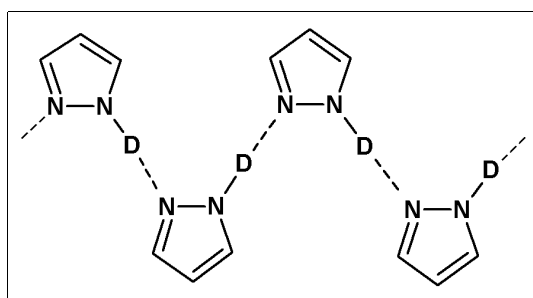
Rys. 3.11. Deuterowo związane dimery kwasu benzoowego

Odmienne, w aspekcie efektów izotopowych H/D, własności spektralne w zakresie podczerwieni wykazują układy o łańcuchowej konstytucji asocjatów wodorowych. W świetle rezultatów najwcześniejszych badań można wskazać dwojakie zachowanie spektralne układów łańcuchowych. Udowodniono, iż wybrane układy molekularne charakteryzuje zachowanie, specyficzne dla kryształów *n*-alkoholi. Widma ich, innymi słowy, świadczą o losowym rozkładzie

protonów i deuteronów w sieciach krystalicznych. Zachowanie takowe obserwowane jest jednak rzadko. Widma zarejestrowane dla licznej grupy związków o łańcuchowo ukonstytuowanych mostkach wodorowych dowodzą jednak, iż protony i deuterony wykazują tendencję do zajmowania określonych nielosowo pozycji w obrębie indywidualnych łańcuchów wiązań wodorowych. Do grupy tej należą kryształy 1*H*-pirazolu, o czym świadczy możliwość spektralnej identyfikacji czystych (rys. 3.12) oraz izotopowo rozcieńczonych deuteronami (rys. 3.13) asocjatów [14, 17, 18].



Rys. 3.12. Wodorowo związane molekuly czystej izotopowo odmiany 1*H*-pirazolu



Rys. 3.13. Asocjat deuterowy 1*H*-pirazolu

Wytlumaczenie zjawiska „samoorganizacji” izotopowej H/D winno zostać przeprowadzone na gruncie rozważań termodynamicznych, bowiem wartości swobodnych entalpii tworzenia cyklicznych oraz łańcuchowych dimerów „HH” i „DD” różnią się [16]. Należy ponadto podkreślić, iż badanie własności spektralnych układów wodorowo związanych, w szczególności dyskutowanej „samoorganizacji” izotopowej H/D, z wykorzystaniem narzędzi chemii teoretycznej jest niemożliwe. Stanowi to oczywistą konsekwencję separacji ruchów elektronowych i jądrowych (przybliżenie Borna-Oppenheimera). Opisujący niekonwencjonalne efekty izotopowe H/D mechanizm teoretyczny powinien zakładać zachodzenie sprzężeń natury wibronowej, obejmujących drgania ν_{X-H} (ν_{X-D}) oraz ruchy elektronowe w obrębie cykli mostków [18, 19, 39, 99 – 102].

Wynikające z analizy wartości odpowiednich funkcji termodynamicznych dla rozpatrywanych układów cząsteczkowych wnioski potwierdzają niemożność spektralnej identyfikacji dimerów o mieszanym składzie izotopowym („HD”). Procesy „samoorganizacji”

izotopowej H/D stanowią konsekwencję zachodzenia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych. Bilanse energetyczne procesów powstawania wyłącznie symetrycznych dimerów wiązań wodorowych („HH”) lub deuterowych („DD”) winny zawierać specyficzne inkreментy, obecność których stanowi następstwo zachodzenia drgań pełnosymetrycznych w obrębie dyskutowanych dimerów, przy czym wartości energii drgań ν_{X-H} asocjatów „HH” i ν_{X-D} asocjatów „DD” różnią się. Generowana dodatkowa energia stabilizacji dimerów czystych izotopowo stanowi istotny wkład do ich całkowitych energii tworzenia. Energia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych stanowić może bowiem 15% energii oddziaływań [14 – 18].

3.4.2.2. Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”

Do najważniejszych osiągnięć Zakładu Fizyki Chemicznej należy odkrycie oraz wyjaśnienie natury wpływu podstawienia izotopowego (H/D) wodorowo związanych cząsteczek kryształów molekularnych na wykazywane przez nie własności spektralne w zakresie podczerwieni. Zauważono, iż obecność w obrębie szkieletów węglowych molekuł protonów i deuteronów modyfikuje struktury subtelne pasm ν_{X-H} oraz ν_{X-D} . Źródłem nowo odkrytych efektów izotopowych H/D („dalekiego zasięgu”) jest bezsprzecznie sprzężenie drgań ν_{X-H} , ν_{X-D} , ν_{C-H} i ν_{C-D} z ruchami elektronowymi w obrębie asocjatów [16].

Analiza widm w zakresie podczerwieni układów o mieszanym – w obrębie wiązań wodorowych oraz fragmentów niezaangażowanych w ich tworzenie – składzie izotopowym pozwala zauważyć, że obecność w asocjatach wyłącznie protonów lub deuteronów indukuje anomalne własności spektralne pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} . Stałość składu izotopowego molekuł (wyczerpujące podstawienie protonami bądź deuteronami) warunkuje bowiem realizację mechanizmu promocji przejść zabronionych, który ulega osłabieniu wraz z postępującym rozcieńczeniem izotopowym (D lub H). Udowodniono, iż konsekwencją modyfikacji składu izotopowego jest zmiana rozkładu gęstości elektronowej zasocjowanych molekuł [17, 20].

Na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni kryształów molekularnych, w sieciach których obecne są izolowane dimery wiązań wodorowych lub ich łańcuchy, można stwierdzić, iż wysycenie szkieletów węglowych protonami oraz wprowadzenie deuteronów do mostków pociąga za sobą znaczne zwężenie pasm ν_{X-D} . Analogicznej modyfikacji pasm ν_{X-H} sprzyja stabilizacja wiązaniami wodorowymi molekuł o perdeuterowanych szkieletach. Nie obserwuje się różnicowania własności spektralnych dyskutowanych układów w trakcie rejestracji niskotemperaturowych widm spolaryzowanych. Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu” są

najsilniej zaznaczone w widmach układów, w cząsteczkach których obecne są orbitale π , rozpięte pomiędzy atomami bezpośrednio sąsiadującymi z wiązaniami wodorowymi dimerów cyklicznych lub *quasi*-dimerów łańcuchowych [17 – 20, 116 – 119, 127 – 135, 200 – 204].

3.5. Spektroskopia asocjatów wodorowych – podsumowanie

Tytułem oceny postępu rozwoju spektroskopii w zakresie podczerwieni, ze szczególnym uwzględnieniem aspektu problematyki wiązań wodorowych, należy podkreślić doniosłą wagę prowadzenia badań próbek monokrystalicznych z wykorzystaniem promieniowania spolaryzowanego. Przedsięwzięcie wyłącznie zaawansowanych badań empirycznych pozwala odkryć oraz – w stopniu znacznym – przyczynić się do zrozumienia natury obserwowanych efektów, co na przestrzeni wielu lat wielokrotnie zostało dokonane [14 – 20, 115, 117, 125 – 135, 200 – 204].

W ujęciu rozszerzonej przez Wójcika, a następnie Flakusa, teorii ekscytonów molekularnych Davydova, determinującymi własności spektralne w podczerwieni wodorowo zasocjowanych układów cząsteczkowych są wszystkie mostki $X-H\cdots Y$, zajmujące w sieciach kryształów molekularnych pozycje symetrycznie nierównoważne. Zostało to wielokrotnie podważone przez wyniki badań (Flakus oraz Współpracownicy) kryształów molekularnych o różnorodnej konstytucji. Udowodniono, iż najważniejszymi źródłami efektów są układy niewielkie: dimery, trimery oraz wyższe oligomery cykliczne, jak i *quasi*-dimery, złożone z leżących blisko siebie, łańcuchowych asocjatów [16 – 20, 115 – 119, 125 – 135, 184 – 188, 200 – 204, 284 – 287].

Układy tworzące izolowane dimery cykliczne wiązań wodorowych stanowią najliczniejszą klasę związków badanych spektroskopowo w zakresie podczerwieni. Wynika to – jak zaznaczono tytułem uprzednich paragrafów niniejszej dysertacji – przede wszystkim ze znacznego rozpowszechnienia w przyrodzie wskazanej formy organizacji badanych indywiduali. Jest to konsekwencją, wykazanej przed kilkunastoma laty, dynamicznej kooperatywności ich oddziaływań wzajemnych, odpowiedzialnych za nielosowy rozkład protonów oraz deuterionów w obrębie sieci krystalicznych [17 – 20, 115 – 119, 125 – 129].

Prowadzone równolegle wątki badawcze, obejmujące cykliczne trimery oraz tetramery wiązań wodorowych, pozwoliły stwierdzić, iż efekty „samoorganizacji” izotopowej H/D zaznaczają się także w zarejestrowanych dla takich układów widmach w zakresie podczerwieni. Badaniami spektralnymi nie objęto jednakże licznej grupy modelowych układów molekularnych, co podyktowane jest ich umiarkowanie częstym rozpowszechnieniem w przyrodzie. Wyniki otrzymane

są jednak bardzo wartościowe, ponieważ pozwoliły potwierdzić słuszność fundamentów teorii „samoorganizacji” izotopowej H/D [200 – 204].

Wykazującą bardzo interesujące własności spektralne klasą asocjatorów, szczególnie w aspekcie problematyki efektów izotopowych H/D, są łańcuchowe agregaty. Krysztály łańcuchowych zespołów wiązań wodorowych, sąsiadujących bezpośrednio z centrami elektronów π , charakteryzuje tendencja do zachowywania w obrębie mostków indywidualnych łańcuchów wyłącznie protonów bądź deuterionów [118, 119].

Odkrycie oraz wytłumaczenie źródeł efektów izotopowych H/D „dalekiego zasięgu” otworzyło nowy rozdział w dziedzinie badań wiązań wodorowych. Na bazie wyników badań prowadzonych w Zakładzie Fizyki Chemicznej oraz przez inne zespoły, nie stwierdzano zależności pomiędzy składem izotopowym H/D szkieletów molekuł – fragmentów odseparowanych od wiązań wodorowych – a strukturą pasm ν_{X-H} oraz ν_{X-D} . Efekty te nie są powszechne, bowiem obserwuje się je w widmach spolaryzowanych układów *N*-heterocyklicznych. Warunkującym ich osłabienie czynnikiem jest obecność podstawników, zaburzających gęstość elektronową sprzężonych asocjatorów [15, 20, 204].

Odkryciem o doniosłym znaczeniu jest rozpoznanie złożonej natury mechanizmów generowania widm w zakresie podczerwieni kwasów monokarboksylowych, w sieciach których obecne są cykliczne dimery centrosymetryczne wiązań wodorowych. Indukowana temperaturowo zmienność wibronowych mechanizmów oddziaływań ekscytonowych typu Davydova objawia się spektralnie poprzez intensyfikację gałęzi pasm ν_{O-H} , które uważane były pierwotnie za atrybuty przejść zabronionych przez reguły wyboru. Skala obserwowanych anomalii uzależniona jest od budowy elektronowej asocjatorów wodorowych. Najsilniejszych efektów oczekiwać można bowiem w widmach kwasów aromatycznych, których grupy karboksylowe sąsiadują z układami elektronów π [127].

II.

Badania własne

4. Cel badań w ramach pracy doktorskiej

4.1. Konstytucja asocjatów związanych wodorowo a ich własności spektralne w podczerwieni

Punkt wyjścia do nakreślenia celów niniejszej dysertacji musi stanowić odpowiedź na pytanie, którego istotą pozostaje zakres zbieżności własności spektralnych kwasów mono- oraz dikarboksylowych. Należy, innymi słowy, odnaleźć czynnik determinujący te własności spektralne, które są wyłączną cechą kwasów dikarboksylowych, przez co nie można przypisać ich jedynie układom, tworzącym izolowane dimery cykliczne lub łańcuchy wiązań wodorowych.

Pierwotna interpretacja wyników badań kwasów α,ω -dikarboksylowych nie może być, w świetle ostatnich postępów wątku badawczego efektów izotopowych H/D, odrzucona. Wspólnym ich mianownikiem jest fakt pełnienia przez cykle $(\text{COOH})_2$ roli źródeł podstawowych efektów spektralnych w podczerwieni.

Rozpatrując, jako pierwszy warunek brzegowy, przypadek kwasu pimelinowego, molekuly którego charakteryzują się obecnością największej liczby grup metylenowych spośród analizowanych dotychczas homologów ($n_c = 7$), można stwierdzić, iż otrzymane dla jego preparatów poli- oraz monokrystalicznych widma w zakresie podczerwieni są podobne do rejestrowanych dla innych układów niearomatycznych, tworzących w sieciach krystalicznych dimery centrosymetryczne wiązań wodorowych. Dozwolonym jest traktować analizowany przypadek jako alifatyczny kwas pseudomonokarboksylowy.

W świetle przedstawionej argumentacji zasadnym jest, celem odnalezienia odstępstw od obserwowanych regularności, rozpatrzenie przypadków takich asocjatów, których cykle wiązań wodorowych dzielić będą dystanse mniejsze. Realizacja owego zamierzenia sprowadza się do rewizji otrzymanych przed kilkanaście laty wyników badań kwasów adypinowego oraz glutarowego.

Na szczególną uwagę zasługują widma kwasu adypinowego, zarejestrowane dla preparatów monokrystalicznych z wykorzystaniem spolaryzowanego promieniowania podczerwonego. Widma te bowiem dowodzą, iż cykle wiązań wodorowych pojedynczych łańcuchów, tworzone przez molekuly izotopowo czystych odmian, w stopniu nieznacznym pozostają wibronowo sprzężone. Podstawą owego wniosku jest anomalna – dla związków alifatycznych – intensyfikacja gałęzi pasm $\nu_{\text{O-H}}$ długofalowych obszarów widm. Efekt ten nie wyróżnia się znaczną siłą, jednakże nie sposób upatrywać na drodze konfrontacji z widmami pozostałych kwasów α,ω -dikarboksylowych jego odpowiednika. Konkluzja ta każe odnaleźć źródło obserwowanych efektów, typowych dla

związków aromatycznych i alifatyczno-aromatycznych. W świetle wyróżnionego aspektu wydaje się zatem koniecznym objęcie badaniami spektralnymi w podczerwieni pozostałych izomerów szeregu kwasów α,ω -dikarboksylowych [14 – 20, 115 – 119, 125 – 135, 200 – 204, 209 – 213].

4.2. Własności spektralne kwasów α,ω -dikarboksylowych

Na podstawie wyników badań efektów „samoorganizacji” izotopowej H/D w kryształach alifatycznych kwasów dikarboksylowych udowodniono, iż zasięg generujących je oddziaływań ograniczony jest do pojedynczych cykli $(\text{COOH})_2$ lub $(\text{COOD})_2$. Rozkład ich w obrębie indywidualnych łańcuchów rządzi się tym samym regułami stochastycznymi. Oznacza to, iż sprzężenia pomiędzy terminalnymi cyklami wodorowo lub deuterowo związanymi pozostają zanedbywalnie słabe.

Adekwatnym zatem wydaje się przedsięwzięcie prac, celem poznania wpływu na procesy wymiany izotopowej H/D struktury elektronowej molekuł, nienależących do szeregu homologicznego nasyconych, terminalnych kwasów dikarboksylowych.

Konieczność tę sygnalizują, wspomniane tytułem poprzedniego ustępu, widma kwasu adypinowego. Ponadto, niedawne badania nad zmiennością mechanizmów sprzężeń ekscytonowych typu Davydova ujawniły złożoność procesów generowania widm w podczerwieni kryształów kwasów karboksylowych, bazujących na rdzeniach heterocyklicznych. Rozwinięcie wyznaczonych wątków stanowiłoby włączenie do badań kwasów nienasyconych i aromatycznych. Bez odpowiedzi pozostaje pytanie o zasięg dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”. Zaangażowanie elektronów π cząsteczek aromatycznych kwasów dikarboksylowych stanowić może kluczowy czynnik, wpływający na ich zakres [14 – 20, 115 – 119, 125 – 135, 200 – 204].

5. Strona doświadczalna badań

5.1. Wybór analizowanych układów molekularnych

Leżące u podstaw niniejszej pracy doktorskiej badania stanowią kontynuację powziętego przed kilkunastoma laty wątku, którego celem jest poznanie natury efektów spektralnych, obserwowanych w widmach w zakresie podczerwieni alifatycznych kwasów dikarboksylowych. Czynnikiem inicjującym jej filar eksperymentalny były studia nad układami molekularnymi, w których sieciach krystalicznych obecne są izolowane dimery cykliczne wiązań wodorowych. Prowadzone równolegle badania łańcuchowych agregatów wiązań wodorowych pozwoliły odkryć nowe mechanizmy oddziaływań pomiędzy mostkami. Wybór kwasów dikarboksylowych podyktowany jest zatem koniecznością dokładnego zrozumienia materii problemu, ponieważ układy molekularne przynależne do obranej klasy łączą charakterystyczne cechy strukturalne związków tworzących cykliczne dimery wiązań wodorowych, jak również ich łańcuchowe zespoły [16 – 20, 115 – 119].

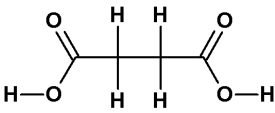
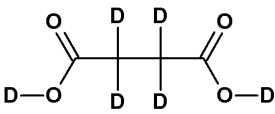
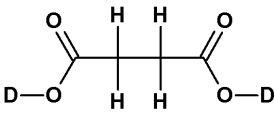
Ponadto, czego dowiodły prace ostatnie, z racji ekstremalnie silnej zależności od budowy elektronowej asocjacji wodorowych dróg realizacji mechanizmów generowania widm w obszarze energetycznym podczerwieni, zdecydowano się rozszerzyć grupę analizowanych spektralnie kwasów dikarboksylowych o związki nienasycone, alifatyczno-aromatyczne oraz aromatyczne [127, 129, 130, 200 – 204].

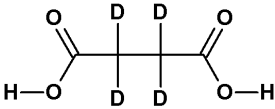
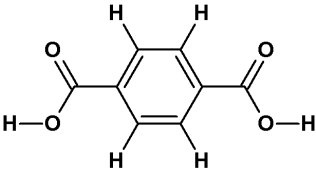
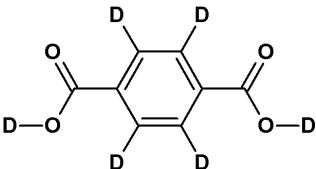
W sposób wyczerpujący wyłożono tytułem kolejnych paragrafów pracy doktorskiej kryteria oraz strategię (5.1.1), jak też procedurę pozyskania (5.1.2) analizowanych kwasów dikarboksylowych.

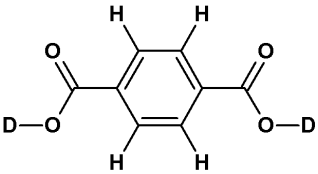
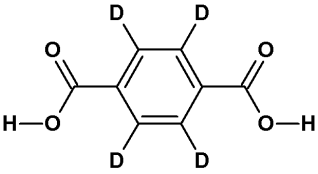
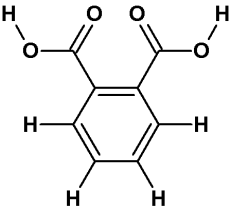
Wyselekcjonowane do badań spektralnych niniejszej dysertacji związki zestawione zostały w tabeli 5.1.

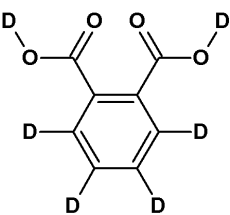
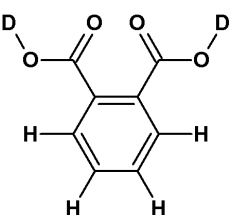
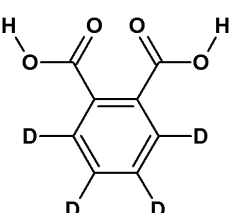
Kolejność prezentacji (tabela 5.1) badanych kwasów dikarboksylowych odzwierciedla chronologię przedsięwziętych prac. Należy jednakże podkreślić, iż z racji wagi merytorycznej rezultatów badań zdecydowano się podzielić je pomiędzy główny nurt pracy (I – XL) oraz jej suplement (XLI – XLIV).

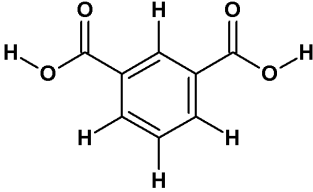
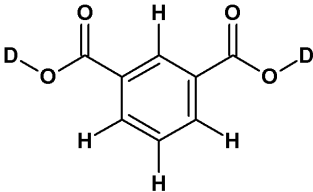
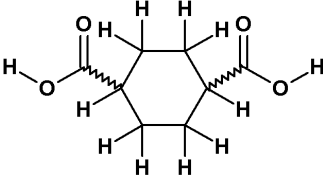
Tabela 5.1. Związki chemiczne wybrane do badań spektroskopowych

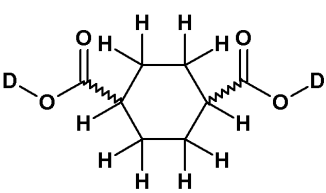
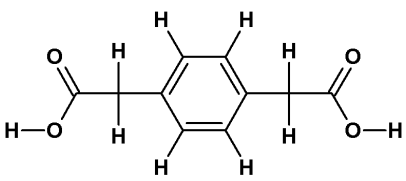
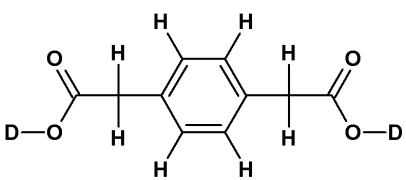
Związek	Wzór, nazwa systematyczna, nazwa zwyczajowa, symbol
I	
	kwasy butanodiowe
	kwasy h_6 -bursztynowe
	h_6 -SA
II	
	kwasy $[O,O',2,2,3,3-D_6]$ butanodiowe
	kwasy d_6 -bursztynowe
	d_6 -SA
III	
	kwasy $[O,O'-D_2]$ butanodiowe
	kwasy d_2 -bursztynowe
	d_2 -SA

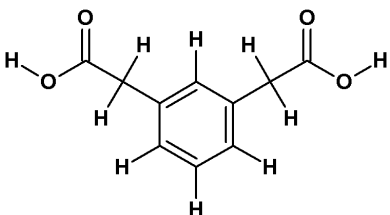
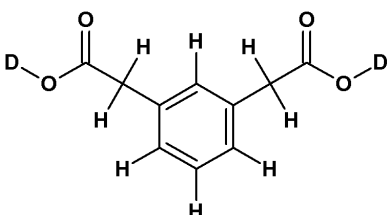
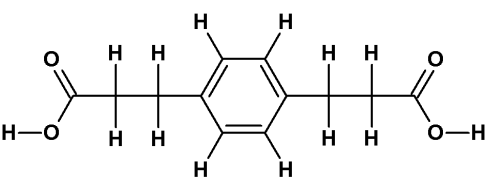
IV	
	kwasy [2,2,3,3-D ₄]butanodiowe
	kwasy <i>d</i> ₄ -bursztynowe
	<i>d</i> ₄ -SA
V	
	kwasy benzeno-1,4-dikarboksylowe
	kwasy <i>h</i> ₆ -tereftalowe
	<i>h</i> ₆ -TA
VI	
	kwasy [<i>O,O'</i> ,2,3,5,6-D ₆]benzeno-1,4-dikarboksylowe
	kwasy <i>d</i> ₆ -tereftalowe
	<i>d</i> ₆ -TA

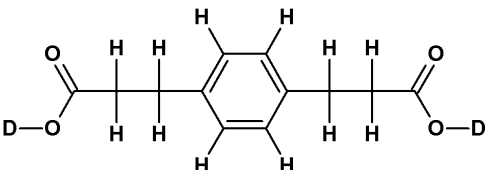
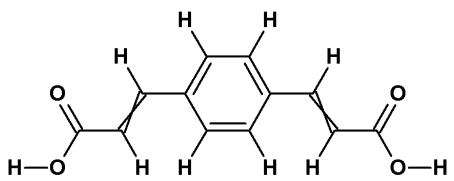
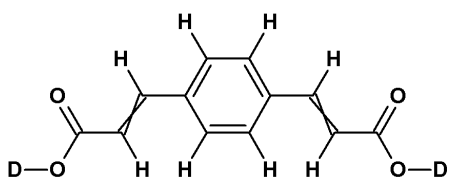
VII	
	kwasy [O,O'-D ₂]benzeno-1,4-dikarboksylowe
	kwasy <i>d</i> ₂ -tereftalowe
	<i>d</i> ₂ -TA
VIII	
	kwasy [2,3,5,6-D ₄]benzeno-1,4-dikarboksylowe
	kwasy <i>d</i> ₄ -tereftalowe
	<i>d</i> ₄ -TA
IX	
	kwasy benzeno-1,2-dikarboksylowe
	kwasy <i>h</i> ₆ -ftalowe
	<i>h</i> ₆ -PA

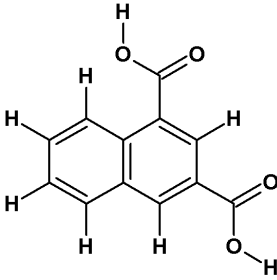
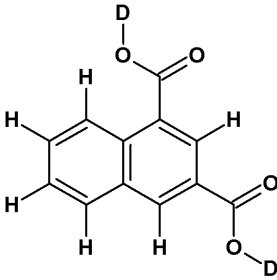
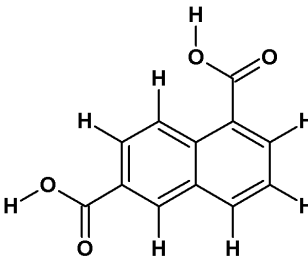
X	
	kwasy [O,O',3,4,5,6-D ₆]benzeno-1,2-dikarboksylowe
	kwasy d ₆ -ftalowe
	d ₆ -PA
XI	
	kwasy [O,O'-D ₂]benzeno-1,2-dikarboksylowe
	kwasy d ₂ -ftalowe
	d ₂ -PA
XII	
	kwasy [3,4,5,6-D ₄]benzeno-1,2-dikarboksylowe
	kwasy d ₄ -ftalowe
	d ₄ -PA

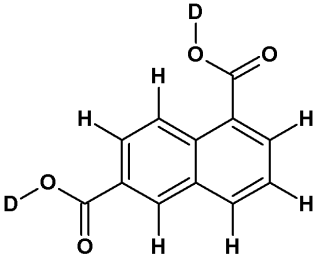
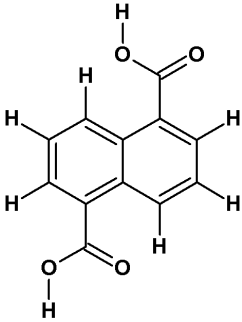
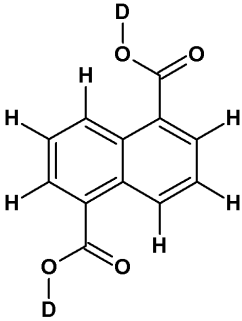
XIII	
	kwaskwas benzeno-1,3-dikarboksylowy
	kwaskwas h_6 -izoftalowy
	h_6 -IA
XIV	
	kwaskwas $[O,O'\text{-}D_2]$ benzeno-1,3-dikarboksylowy
	kwaskwas d_2 -izoftalowy
	d_2 -IA
XV	
	kwaskwas cykloheksano-1,4-dikarboksylowy
	kwaskwas h_{12} -cykloheksano-1,4-dikarboksylowy
	h_{12} -1,4-CDA

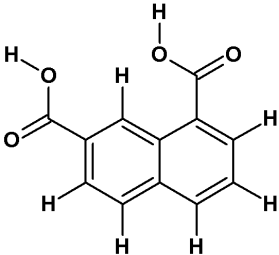
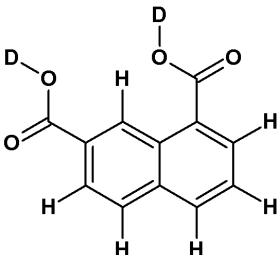
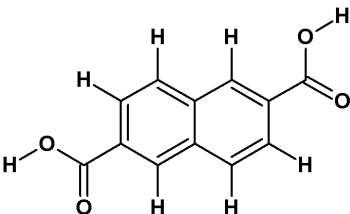
XVI	
	kwas [O,O'-D ₂]cykloheksano-1,4-dikarboksylowy
	kwas <i>d</i> ₂ -cykloheksano-1,4-dikarboksylowy
	<i>d</i> ₂ -1,4-CDA
XVII	
	kwas 2,2'-(1,4-fenylene)dietanowy
	kwas <i>h</i> ₁₀ -fenylene-1,4-dioctowy
	<i>h</i> ₁₀ -1,4-PDAceA
XVIII	
	kwas [O,O'-D ₂]2,2'-(1,4-fenylene)dietanowy
	kwas <i>d</i> ₂ -fenylene-1,4-dioctowy
	<i>d</i> ₂ -1,4-PDAceA

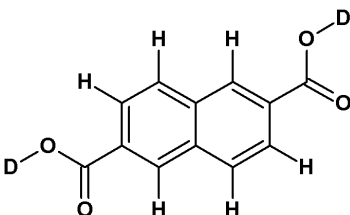
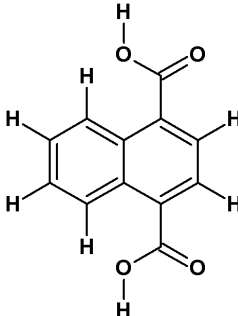
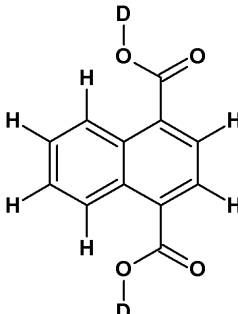
XIX	
	kwasy 2,2'-(1,3-fenylene)dietanowe
	kwasy h_{10} -fenylene-1,3-dioctowe
	h_{10} -1,3-PDAceA
XX	
	kwasy $[O,O'\text{-}D_2]2,2'-(1,3\text{-fenylene})$ dietanowe
	kwasy d_2 -fenylene-1,3-dioctowe
	d_2 -1,3-PDAceA
XXI	
	kwasy 3,3'-(1,4-fenylene)dipropionowe
	kwasy h_{14} -fenylene-1,4-dipropionowe
	h_{14} -1,4-PDPA

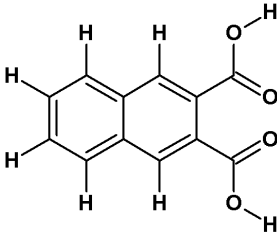
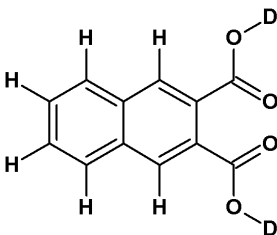
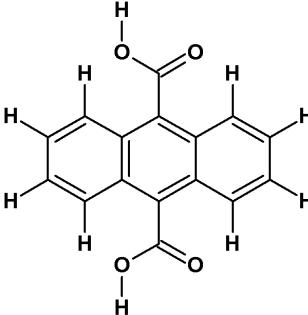
XXII	
	kwasy $[O,O'\text{-D}_2]3,3'\text{-(1,4-fenyleno)}$ dipropionowy
	kwasy d_2 -fenyleno-1,4-dipropionowy
	d_2 -1,4-PDPA
XXIII	
	kwasy $(2E,2'E)\text{-}3,3'\text{-(1,4-fenyleno)}$ bis(prop-2-enowy)
	kwasy h_{10} -fenyleno-1,4-diakrylowy
	h_{10} -1,4-PDAcrA
XXIV	
	kwasy $[O,O'\text{-D}_2](2E,2'E)\text{-}3,3'\text{-(1,4-fenyleno)}$ bis(prop-2-enowy)
	kwasy d_2 -fenyleno-1,4-diakrylowy
	d_2 -1,4-PDAcrA

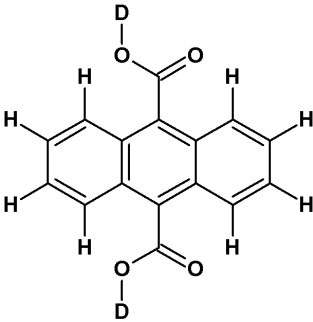
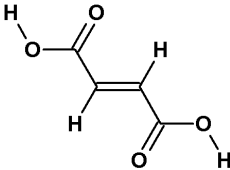
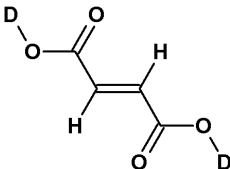
XXV	
	kwas naftaleno-1,3-dikarboksylowy
	kwas h_8 -naftaleno-1,3-dikarboksylowy
	h_8 -1,3-NDA
XXVI	
	kwas [O,O' -D ₂]naftaleno-1,3-dikarboksylowy
	kwas d_2 -naftaleno-1,3-dikarboksylowy
	d_2 -1,3-NDA
XXVII	
	kwas naftaleno-1,6-dikarboksylowy
	kwas h_8 -naftaleno-1,6-dikarboksylowy
	h_8 -1,6-NDA

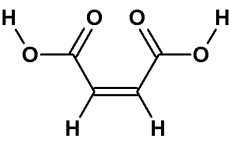
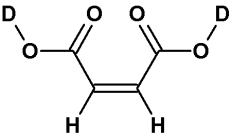
XXVIII	
	kwasy [O,O'-D ₂]naftaleno-1,6-dikarboksylowy
	kwasy d ₂ -naftaleno-1,6-dikarboksylowy
	d ₂ -1,6-NDA
XXIX	
	kwasy naftaleno-1,5-dikarboksylowy
	kwasy h ₈ -naftaleno-1,5-dikarboksylowy
	h ₈ -1,5-NDA
XXX	
	kwasy [O,O'-D ₂]naftaleno-1,5-dikarboksylowy
	kwasy d ₂ -naftaleno-1,5-dikarboksylowy
	d ₂ -1,5-NDA

XXXI	
	kwas naftaleno-1,7-dikarboksylowy
	kwas h_8 -naftaleno-1,7-dikarboksylowy
	h_8 -1,7-NDA
XXXII	
	kwas [O,O' -D ₂]naftaleno-1,7-dikarboksylowy
	kwas d_2 -naftaleno-1,7-dikarboksylowy
	d_2 -1,7-NDA
XXXIII	
	kwas naftaleno-2,6-dikarboksylowy
	kwas h_8 -naftaleno-2,6-dikarboksylowy
	h_8 -2,6-NDA

XXXIV	
	kwasy [O,O'-D ₂]naftaleno-2,6-dikarboksylowe
	kwasy d ₂ -naftaleno-2,6-dikarboksylowe
	d ₂ -2,6-NDA
XXXV	
	kwasy naftaleno-1,4-dikarboksylowe
	kwasy h ₈ -naftaleno-1,4-dikarboksylowe
	h ₈ -1,4-NDA
XXXVI	
	kwasy [O,O'-D ₂]naftaleno-1,4-dikarboksylowe
	kwasy d ₂ -naftaleno-1,4-dikarboksylowe
	d ₂ -1,4-NDA

XXXVII	
	kwasy naftaleno-2,3-dikarboksylowe
	kwasy h_8 -naftaleno-2,3-dikarboksylowe
	h_8 -2,3-NDA
XXXVIII	
	kwasy $[O,O'\text{-}D_2]$ naftaleno-2,3-dikarboksylowe
	kwasy d_2 -naftaleno-2,3-dikarboksylowe
	d_2 -2,3-NDA
XXXIX	
	kwasy antraceno-9,10-dikarboksylowe
	kwasy h_{10} -antraceno-9,10-dikarboksylowe
	h_{10} -9,10-ADA

XL	
	kwasy $[O,O'\text{-}D_2]$ antraceno-9,10-dikarboksylowy
	kwasy d_2 -antraceno-9,10-dikarboksylowy
	d_2 -9,10-ADA
XLI	
	kwasy (<i>E</i>)-butenodiowy
	kwasy h_4 -fumarowy
	h_4 -FA
XLII	
	kwasy $[O,O'\text{-}D_2](E)$ -butenodiowy
	kwasy d_2 -fumarowy
	d_2 -FA

XLIII	
	kwasy (Z)-butenodiowe
	kwasy <i>h</i> ₄ -maleinowe
	<i>h</i> ₄ -MA
XLIV	
	kwasy [O,O'-D ₂](Z)-butenodiowe
	kwasy <i>d</i> ₂ -maleinowe
	<i>d</i> ₂ -MA

5.1.1. Kryteria oraz strategia selekcji

W celu rozpoznania przyczyn różnorodności obserwowanych efektów temperaturowych oraz izotopowych w widmach układów, w sieciach których obecne są – stabilizowane cyklicznymi dimerami grup funkcyjnych – łańcuchy molekuł, narodził się problem doboru odpowiednich, modelowych związków chemicznych. Równoznacznym z jego rozwiązaniem jest wybranie do badań kwasów dikarboksylowych, które stanowią grupę najprostszych związków, spełniających warunek początkowy (I), związany z charakterem budowy asocjatów.

Naczelnym wymogiem, który musi być spełniony przez modelowe układy molekularne, jest prostota budowy cząsteczek (II). Konsekwencją spektralną stanowi bowiem możliwość rejestracji widm, pozbawionych sygnałów dodatkowych. Obecność takowych jest niepożądana z racji

ewentualnej koincydencji z analizowanymi pasmami ν_{O-H} i ν_{C-H} . Na mocy warunku II odrzucone zostać muszą kwasy trikarboksylowe, hydrokso- oraz ketodikwasy, jak również aminokwasy. Wymogu tego nie spełnia ponadto liczna grupa tych kwasów α,ω -dikarboksylowych, których grupy metylenowe, separujące grupy karboksylowe, poddano funkcjonalizacji atomami fluorowców. Molekuły wybranych do badań związków nie mogą ponadto zawierać, metalicznych bądź niemetalicznych, heteroatomów.

Kolejny, istotny wymóg (III), również związany z budową molekuł, dotyczy tendencji do tworzenia dobrze wykształconych, termodynamicznie stabilnych monokryształów. Jest pożądanym, aby badane substancje nie ulegały przejściom fazowym (IV) i degradacji w trakcie ogrzewania (V).

Spełnieniu warunku III sprzyja wykazywanie przez potencjalnie modelowe układy umiarkowanie wysokich wartości temperatur topnienia (VI), nieprzekraczających 520 K. Dopelnienie wymogu VI wydaje się być, w przypadku substancji organicznych, łatwe.

Pożądanym jest, ażeby cząsteczki związków modelowych zawierały atomy wodoru (VII) o różnym stopniu reaktywności.

Uzasadnienie wskazanych warunków, w szczególności III, VI oraz VII, poddane zostanie dyskusji w dalszym ciągu dysertacji.

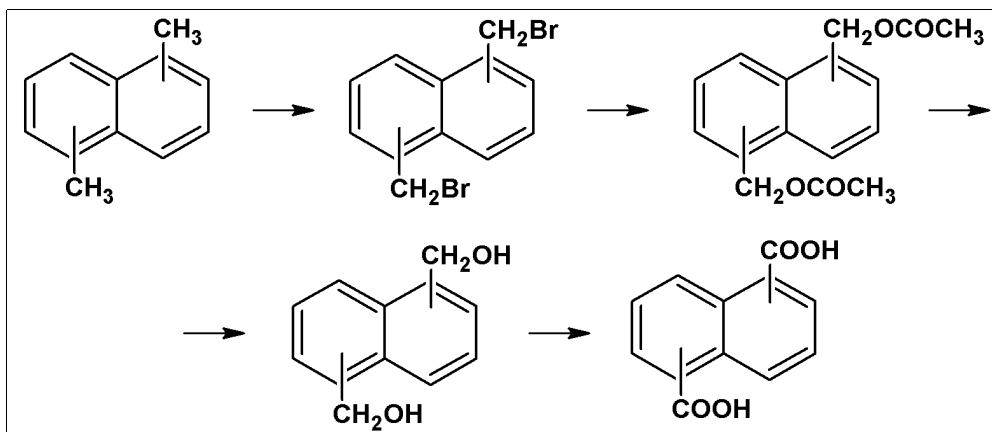
Gwarantujący uzyskanie zróżnicowanego materiału eksperymentalnego zestaw układów molekularnych został skompletowany podług opracowanej strategii badawczej, mającej na celu zidentyfikowanie nowych, anomalnych efektów spektralnych w obszarze podczerwieni, indukowanych przez sprzężenia ekscytonowe dimerów. Wykazanie istnienia owych zjawisk, silnie zależnych od dynamiki chmur elektronowych analizowanych asocjatów, możliwe jest na drodze badań układów, charakteryzujących się specyficznym sąsiedztwem centrów nukleofilowych oraz grup karboksylowych. Skoro zaś efekty te manifestować winny oddziaływania pomiędzy dimerami wiązań wodorowych, zatem źródłem ich mogą być dynamiczne oddziaływania kooperatywne, rządzące procesami „samoorganizacji” izotopowej H/D. Nie jest wykluczonym jednakże, ażeby podłoże ich stanowić mogły mechanizmy dotąd niepoznane [16 – 20, 116 – 119, 125 – 135].

5.1.2. Pozyskanie wyselekcjonowanych układów molekularnych

Związki przedstawione w tabeli 5.1, będące podstawowymi odmianami izotopowymi (perprotonowanymi) lub selektywnie deuterowanymi w obrębie szkieletów węglowych (grup metylenowych bądź pierścieni aromatycznych) – z wyłączeniem XXV, XXVII, XXIX, XXXI oraz XXXVII – zakupiono (Sigma-Aldrich).

Wybrane, izomeryczne kwasy naftalenodikarboksylowe – wskazane tytułem akapitu poprzedniego – otrzymano dzięki serdecznej pomocy Pana dr. hab. Piotra Kusia (Zakład Syntezy Organicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski).

Opisane izomery zostały otrzymane na drodze czteroetapowych syntez, wychodząc z odpowiednich dimetylowych pochodnych naftalenu (rys. 5.1).



Rys. 5.1. Schemat otrzymywania izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych

Związków zakupionych nie poddawano procesom oczyszczania przed przystąpieniem do właściwych prac badawczych. Stopień czystości związków syntezowanych na potrzeby niniejszej dysertacji zweryfikowano metodami chromatograficznymi, co wynikało jednakże z wymogów prowadzonych syntez. Preparaty ich nie były, podobnie jak związki zakupione, oczyszczane przed podejmowaniem badań spektroskopowych.

Problematykę preparatyki rozcieńczonych deuteronomi pochodnych poddano dyskusji w paragrafie 5.2.1.1 [129, 130, 285, 288].

5.2. Metodyka pracy

5.2.1. Preparatyka próbek krystalicznych do badań spektralnych

5.2.1.1. Otrzymywanie pochodnych izotopowo rozcieńczonych deuteronomi

W ramach przedstawionej procedury (wszystkich jej wariantów) preparatywnej otrzymano rozcieńczone izotopowo deuteronomi pochodne (tabela 5.1). Objęto nią zarówno wyczerpująco

protonowane związki, jak i deuterowane w obrębie szkieletów węglowych. Związki przynależne do drugiej z klas pozyskano do badań komercyjnie.

Procesom izotopomeryzacji z roztworów sporządzonych wyłącznie na bazie D_2O poddawano te związki, które wykazują co najmniej dobrą rozpuszczalność we wskazanym medium. Reakcje te prowadzono w temperaturze pokojowej, pod zmniejszonym ciśnieniem. Na drodze tej pozyskano związki (tabela 5.1) II, III oraz XLIV.

Związki niewykazujące tendencji do tworzenia roztworów rzeczywistych na bazie D_2O , wstępnie rozpuszczano w propanonie (acetonie). Objętości acetonu dobierane były tak, aby uzyskać całkowite rozpuszczenie substratów, przy jednoczesnym zapewnieniu minimalnego nadmiaru (n/n) rozpuszczalnika. Roztwory te zadawano następnie D_2O (przejsć substratów do fazy stałej nie stwierdzano), a rozpuszczalniki ewakuowano wedle procedury rutynowej. Ponieważ dodatek D_2O obniża rozpuszczalność, otrzymano w ten sposób wyłącznie związek (tabela 5.1) XLII.

Zastąpienie acetonu oksolanem (tetrahydrofuranem) wymagane było w przypadku syntez pochodnych deuterowych związków, wykazujących ograniczoną rozpuszczalność we wskazanym rozpuszczalniku. Procedura izotopomeryzacji była analogiczna do prowadzonej z wykorzystaniem acetonu. Wdrożono ją do otrzymania związków (tabela 5.1) VI, VII, X, XI, XIV, XVI, XVIII, XX, XXII, XXIV, XXVI, XXVIII, XXX, XXXII, XXXIV, XXXVI, XXXVIII i XL.

W przypadku każdego z wariantów procedury izotopomeryzacji stosowano objętości D_2O , niezbędne do zapewnienia nadmiaru (n/n) rzędu 10000 : 1 względem substratów [129, 130].

5.2.1.2. Otrzymywanie próbek polikrystalicznych

Próbki preparatów polikrystalicznych wszystkich substancji badanych (tabela 5.1), których widma zostały zarejestrowane w zakresie spektralnym podczerwieni, sporządzano poprzez ich dyspersję w KBr. Mieszaniny te (m_s [g] $\approx 2 \cdot 10^{-3}$, m_{KBr} [g] $\approx 1,5 \cdot 10^{-1}$) poddawano następnie rozdrobnieniu z wykorzystaniem agatowego moździerza. Otrzymane w ten sposób preparaty przenoszono do matrycy stalowej, niezbędnej do przygotowywania pastylek przy użyciu prasy hydraulicznej.

Widma Ramana związków I, IV, V, VIII, IX, XII, XIII, XV, XVII, XIX, XXI, XXIII, XXIV, XXXIX, XLI i XLIII (tabela 5.1) uzyskano dla próbek (m_s [g] $\approx 1 \cdot 10^{-3}$) niepoddawanych czynnościom przygotowawczym innym niż rutynowe [129, 130].

5.2.1.3. Otrzymywanie próbek monokrystalicznych

Warunkiem koniecznym otrzymania próbek monokrystalicznych substancji jest wykazywanie przez nie optymalnych wartości temperatur topnienia (T_i [K] < 520). Pożądanym jest, aby substancje te – topiąc się bez rozkładu – nie wchodziły w reakcje wtórne (z wytworzeniem, w szczególności, bezwodników kwasowych), nie sublimowały oraz były niehigroskopijne.

Celem otrzymania monokryształów związków, próbki ich (m_s [g] $\approx 1 \cdot 10^{-3}$) poddawano powolnemu topnieniu. Procesy te realizowano z wykorzystaniem, ogrzewanych oporowo, płaszczy grzejnych, na których umieszczano zestawione w pary płytki (CaF_2), pomiędzy którymi pozostawiano próbki substratów. Płytki te stabilizowano w odpowiednich obejmach. Optymalne warunki hodowli zapewniano przez utrzymywanie, poprzez regulację napięcia prądu zasilającego płaszcze, odpowiedniej szybkości ogrzewania próbek oraz chłodzenia preparatów [129, 130].

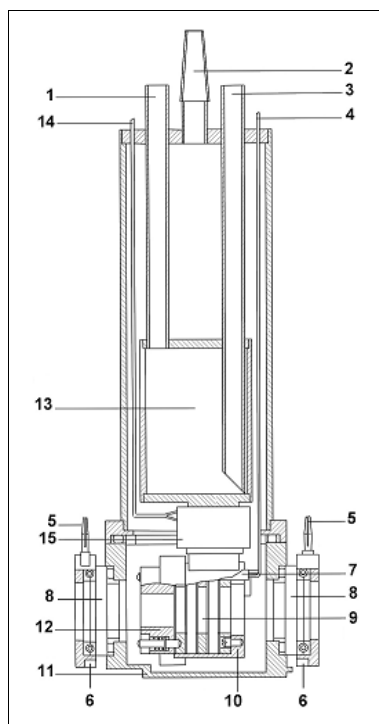
5.2.2. Rejestracja widm absorpcyjnych w zakresie podczerwieni

5.2.2.1. Instrumentarium

Transmisyjne widma w zakresie podczerwieni badanych związków (tabela 5.1), stanowiące fundament niniejszej pracy doktorskiej, zarejestrowano z wykorzystaniem spektrometru z transformacją Fouriera (Nicolet Magna 560), pracującego pod kontrolą dołączonego oprogramowania (Omnic 5.2).

Widma te otrzymano na drodze wzbudzenia materiału próbek promieniowaniem niespolaryzowanym oraz spolaryzowanym liniowo, przy użyciu polaryzatora (Spectra-Tech). Analizowane spektroskopowo w podczerwieni próbki preparatów poli- oraz monokrystalicznych utrzymywane były – w trakcie rejestracji diskutowanych widm – w temperaturach pokojowej, jak i bliskiej wrzenia ciekłego azotu.

Widma w podczerwieni wysoko- oraz niskotemperaturowe wskazanych rodzajów próbek badanych związków zarejestrowano z wykorzystaniem kriostatu. Jego schemat przedstawiono na rys. 5.2.



Rys. 5.2. Schemat ideowy kriostatu

Elementami składowymi termostatu są:

1. wylot medium chłodzącego;
2. głowica kurka szklanego;
3. wlot medium chłodzącego;
4. kanał termopary;
5. zaciski elektryczne ram oporowych okien;
6. ramy oporowe okien;
7. gniazdo obejmy próbki;
8. okna (NaCl);
9. obejma próbki;
10. pokrywa obejmy próbki;
11. komora pomiarowa;
12. stabilizator obejmy próbki;
13. płaszcz (Cu);
14. zaciski elektryczne bloku grzewczego obejmy próbki;
15. blok grzewczy obejmy próbki.

5.2.2.2. Rejestracja widm próbek polikrystalicznych

Próbki polikrystaliczne (5.2.1.2) umieszczano pomiędzy płytkami (CaF_2). Zestaw, zaopatrywany w diafragmę (Cu) z wyciętym otworem (d [mm] ≈ 3), stabilizowano w metalowej obejmie. Całość przenoszono do gniazda (7) kriostatu (rys. 5.2).

Przed rejestracją właściwych widm otrzymywano – bezzwłocznie, w tych samych warunkach – widma pastylek, sporządzonych z materiału matryc (KBr).

Dla wszystkich związków otrzymano widma wysoko- oraz niskotemperaturowe [129, 130].

5.2.2.3. Rejestracja widm próbek monokrystalicznych

Monokryształy (5.2.1.3) orientowano, przed przystąpieniem do prac właściwych, przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego (Nikon Eclipse E200). Wybrane fragmenty ograniczano diafragmą (Cu) z otworem (d [mm] $\approx 1,5$). Całość przenoszono do gniazda (7) kriostatu (rys. 5.2).

Widma wysoko- i niskotemperaturowe zarejestrowano z wykorzystaniem promieniowania niespolaryzowanego oraz spolaryzowanego (w płaszczyznach prostopadłych do siebie) [129].

5.2.3. Rejestracja widm Ramana

5.2.3.1. Instrumentarium

Widmo Ramana związku I (tabela 5.1) otrzymano przy użyciu przystawki (λ [m] $\approx 10^{-6}$), sprzężonej z wykorzystywanym spektrometrem (5.2.2.1).

Widma związków IV, V, VIII, IX, XII, XIII, XV, XVII, XIX, XXI oraz XLI (tabela 5.1) zarejestrowano (λ [m] $\approx 10^{-6}$) dzięki uprzejmości Pani dr inż. Agnieszki Stolarczyk (Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska).

Widma związków XXIII, XXIV oraz XXXIX (tabela 5.1) zarejestrowano (λ [m] $\approx 5,1 \cdot 10^{-7}$) dzięki wsparciu Pana prof. dr. hab. Jerzego Hawranka (Zespół Chemometrii i Spektroskopii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski) [129, 130].

5.2.4. Symulacja widm absorpcyjnych w zakresie podczerwieni

5.2.4.1. Oprogramowanie

Wykorzystany, celem przeprowadzenia obliczeń numerycznych w ramach modelu „silnego sprzężenia”, program komputerowy (Dimer) został napisany w języku Fortran i skompilowany dla środowiska Microsoft DOS (Microsoft Windows) przez Pana prof. dr. hab. Henryka Flakusa [129].

Program pozwala numerycznie generować widma dimerów wiązań wodorowych w zakresach częstości pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} .

5.2.4.2. Symulacja widm próbek polikrystalicznych

Zarejestrowane w zakresie podczerwieni niskotemperaturowe (T [K] ≈ 77) widma polikrystalicznych próbek związków I, III, XV – XXII oraz XLI – XLIV (tabela 5.1) zostały poddane interpretacji ilościowej w ramach teorii „silnego sprzężenia”.

Przeprowadzenie, z wykorzystaniem programu Dimer (5.2.4.1), obliczeń numerycznych wymaga deklaracji wartości następujących zmiennych:

- parametru dystorsji (b_H [–] lub b_D [–]);
- parametrów rozwinięcia całki oddziaływania rezonansowego C (C_0 [–] oraz C_1 [–]);
- wymiaru bazy funkcyjnej (N [–]);
- ilości kwantów wzbudzenia (M [–]);
- ilości kwantów „gorących” (M_H [–]);
- temperatury bezwzględnej (T [K]);
- energii kwantu drgania wiązania wodorowego ($\Omega_{O\cdots O}$ [cm⁻¹]);
- szerokości połówkowej linii (ν [cm⁻¹]);
- zakresu spektralnego (ν_1 [j. u.] oraz ν_2 [j. u.]);
- współczynników geometrycznych (F^+ [–] oraz F^- [–]).

Stosowne obliczenia prowadzone zostały z zachowaniem stałych wartości wybranych zmiennych:

- N [–] = 136;
- M [–] = 15;

- $M_H [-] = 3;$
- $T [K] = 6,0;$
- $\nu [\text{cm}^{-1}] = 15,0;$
- $\nu_1 [\text{j. u.}] = -10,0;$
- $\nu_2 [\text{j. u.}] = 10,0.$

Wartości pozostałych zmiennych dobierano zapewniając optymalne odtworzenie widm empirycznych [129]. Są one przedłożone tytułem opisów wygenerowanych widm teoretycznych.

5.2.5. Preparatyka próbek do badań strukturalnych

5.2.5.1. Otrzymywanie monokryształów

Próbki monokrystaliczne związku XXI (tabela 5.1) otrzymano na drodze powolnej ewakuacji rozpuszczalnika z jego roztworów. Roztwory te, sporządzane na bazie acetonu, utrzymywano w temperaturze pokojowej [284].

5.2.6. Rejestracja dyfraktogramów

5.2.6.1. Instrumentarium

Monokryształy związku XXI (tabela 5.1), przed przystąpieniem do badań właściwych, wyselekcjonowano przy użyciu mikroskopu stereoskopowego (Zeiss Stemi 2000-C).

Dyfraktogramy, otrzymane dzięki uprzejmości Pana prof. dr. hab. inż. Joachima Kusza (Zakład Fizyki Kryształów, Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski), zarejestrowano przy użyciu czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego (Oxford Diffraction Xcalibur), wyposażonego w moduł CCD (Sapphire3). Analizy prowadzono z wykorzystaniem promieniowania MoK_α [284].

5.2.6.2. Rejestracja dyfraktogramów próbek monokrystalicznych

Monokryształy związku XXI (tabela 5.1), o rozmiarach wymaganych przez specyfikę

pomiarów, poddano badaniom rentgenograficznym w $T [K] = 100$.

Parametry sieciowe zostały udokładnione przy użyciu programu Shelx 2014/6 [284].

5.2.7. Preparatyka próbek do badań kalorymetrycznych

5.2.7.1. Otrzymywanie próbek polikrystalicznych

Próbki ($m_s [g] \approx 3 \cdot 10^{-3}$) związków IX oraz XII (tabela 5.1) przygotowano wedle procedury stosowanej rutynowo w różnicowej kalorymetrii skaningowej [130].

5.2.8. Rejestracja termogramów

5.2.8.1. Instrumentarium

Termogramy próbek związków IX i XII (tabela 5.1) otrzymano dzięki wsparciu Pani prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak (Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk). Do ich rejestracji wykorzystano różnicowy kalorymetr skaningowy DSC 2010 (TA Instruments), pracujący pod kontrolą dostarczonego oprogramowania (Universal 2.5) [130].

5.2.8.2. Rejestracja termogramów próbek polikrystalicznych

Termogramy ilustrujące przebieg procesów topnienia próbek związków IX oraz XII (tabela 5.1) zarejestrowano w zakresie od $T [K] = 373,15$ do $T [K] = 503,15$.

Finalne zważenie kapsulek, zawierających próbki wzorców oraz analizowanych substancji pozwoliło stwierdzić, iż nie uległy one rozszczelnieniu, a materiał próbek związków badanych nie wysublimował [130].

6. Wyniki badań spektroskopowych w zakresie podczerwieni wybranych układów krystalicznych

6.1. Kwas bursztynowy

Tytułem niniejszej pracy doktorskiej podjęto badania spektroskopowe w podczerwieni czterech odmian izotopowych kwasu bursztynowego (SA), których wzory – oznaczone numerami od I do IV – przedstawiono w tabeli 5.1. Są to, odpowiednio, izotopomery h_6 $[(CH_2)_2(COOH)_2]$, d_6 $[(CD_2)_2(COOD)_2]$, d_2 $[(CH_2)_2(COOD)_2]$ oraz d_4 $[(CD_2)_2(COOH)_2]$ wskazanego związku [129].

Zainicjowanie prac eksperymentalnych od analizy własności spektralnych asocjatów wodorowych kwasu bursztynowego podyktowana jest przede wszystkim koniecznością zweryfikowania wniosków z badań wybranych przedstawicieli szeregu homologicznego kwasów α,ω -dikarboksylowych w aspekcie problematyki oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, angażujących wiązania wodorowe cyklicznych dimerów centrosymetrycznych. Dimery te, warunkujące istnienie łańcuchowych asocjatów cząsteczek rozważanej klasy, w związkach analizowanych dotychczas odseparowane były – w obrębie pojedynczych łańcuchów – kilkoma grupami metylenowymi. Zarejestrowane dla prostych, alifatycznych kwasów dikarboksylowych widma, w szczególności próbek monokrystalicznych, nie każą przypuszczać, jakoby pomiędzy cyklami wiązań wodorowych zachodzić miałyby specyficzne, niekonwencjonalne oddziaływania natury wibronowej. Obecność takowych manifestowałaby się spektralnie, między innymi, w postaci anomalnej ewolucji temperaturowej widm próbek związków izotopowo czystych, to jest niepoddanych wymianie izotopowej H/D w obrębie scyklizowanych grup funkcyjnych [125 – 130].

W literaturze poświęconej spektroskopii w podczerwieni kwasów α,ω -dikarboksylowych, a szczególnie – rozważanemu w niniejszym paragrafie – kwasowi bursztynowemu, zasygnalizowana problematyka nie jest podnoszona [155, 161, 164].

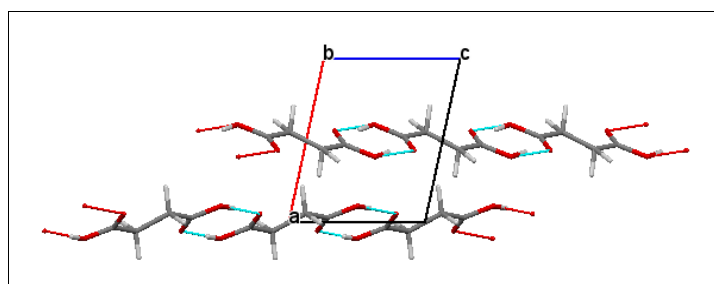
6.1.1. Struktury krystalograficzne kwasu bursztynowego

6.1.1.1. Izotopomer h_6 $[(CH_2)_2(COOH)_2]$

Struktura kryształów podstawowej odmiany izotopowej kwasu bursztynowego (h_6)

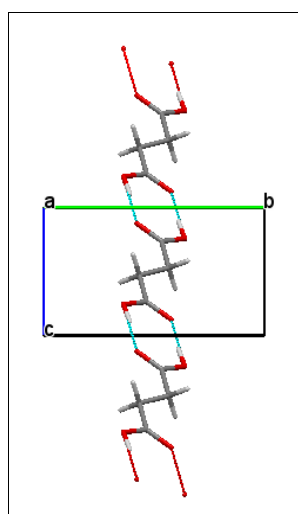
wyznaczana była kilkakrotnie. Molekuły kwasu h_6 -bursztynowego wykazują tendencję do tworzenia dwu odmian polimorficznych: α oraz β [214, 227 – 232].

Kryształy odmiany polimorficznej α (układ trójskośny) charakteryzują się obecnością wyłącznie środka symetrii. Komórki elementarne kryształów wskazanej odmiany opisują parametry: a [Å] = 6,867(3); b [Å] = 7,198(2); c [Å] = 5,727(2); α [°] = 109,10(2); β [°] = 97,18(3); γ [°] = 101,84(3); $Z = 2$. Sieć przestrzenną analizowanej odmiany przebiegają dwa – symetrycznie nierównoważne – łańcuchy molekuł zasocjowanych. Rzut sieci kryształów kwasu α -bursztynowego (izotopomeru h_6) ilustruje rys. 6.1 [227].



Rys. 6.1. Projektja sieci krystalicznej kwasu h_6 - α -bursztynowego [α -(CH₂)₂(COOH)₂] prostopadle do płaszczyzny ac

Kryształy formy β – stabilnej w temperaturze pokojowej – przynależą do układu jednoskośnego ($P2_1/c$). Parametry sieci: a [Å] = 5,5261(4); b [Å] = 8,8807(6); c [Å] = 5,1051(4); β [°] = 91,490(2); $Z = 2$. Cząsteczki analizowanej odmiany tworzą – stabilizowane cyklami wiązań wodorowych – asocjaty łańcuchowe, zorientowane równoległe do kierunku [101]. Projekcję sieci przestrzennej kryształów kwasu β -bursztynowego (izotopomeru h_6) ilustruje rys. 6.2 [214].

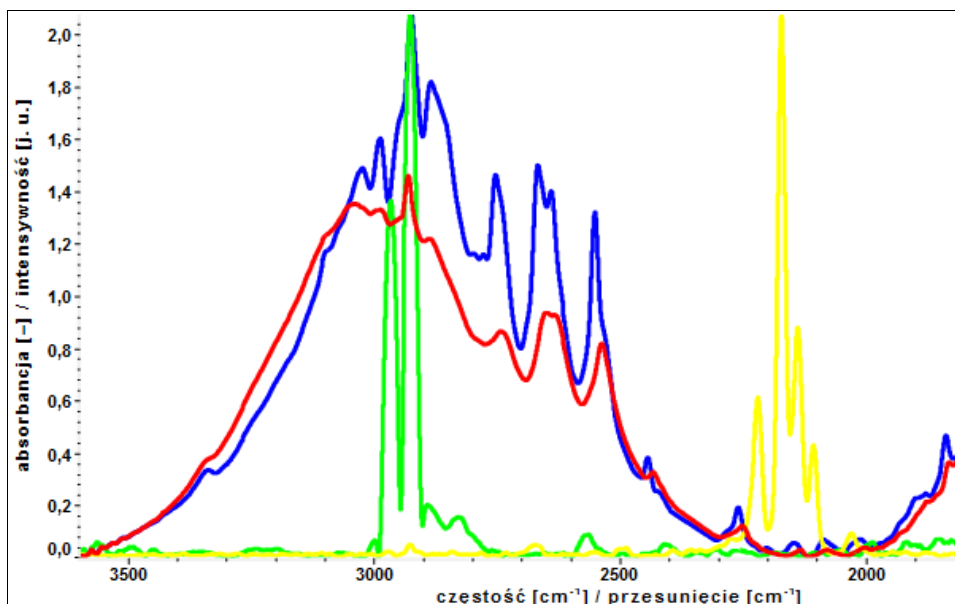


Rys. 6.2. Rzut sieci przestrzennej kryształów kwasu h_6 - β -bursztynowego [β -(CH₂)₂(COOH)₂] względem osi a

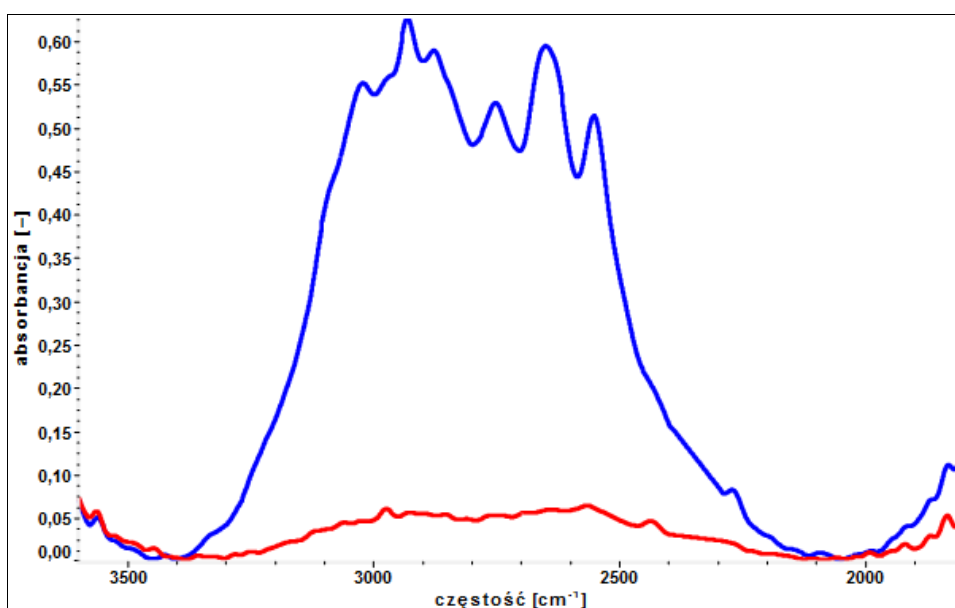
6.1.2. Widma w podczerwieni wodorowo związanych kryształów kwasu bursztynowego

6.1.2.1. Analiza pasm $\nu_{\text{O-H}}$

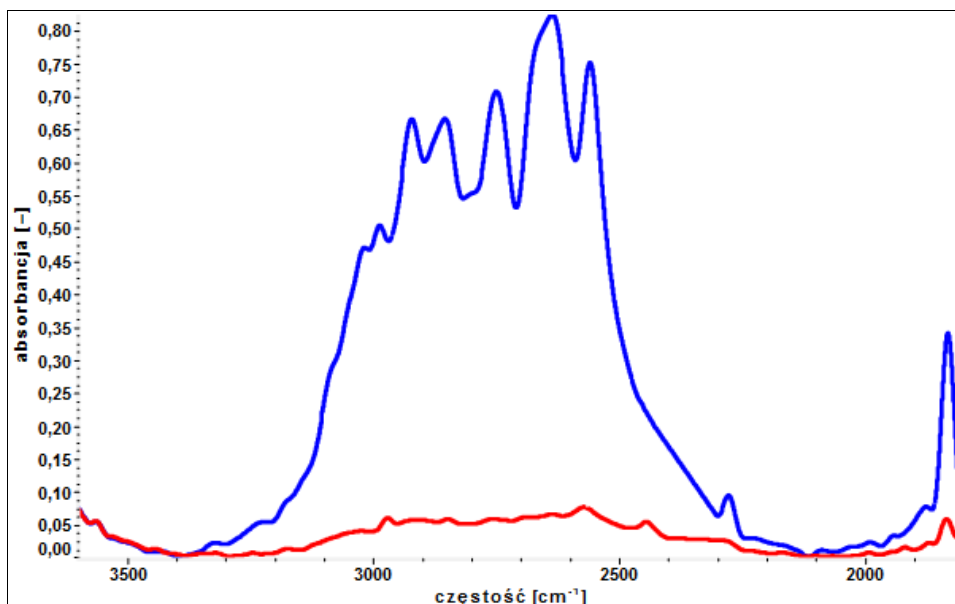
Widma zarejestrowane dla monokrystalicznych próbek izotopomerów h_6 (rys. 6.15) oraz d_4 (rys. 6.16) kwasu bursztynowego, aczkolwiek charakteryzujące się podobieństwem do odpowiednich widm zarejestrowanych dla próbek polikrystalicznych (rys. 6.3 i 6.6), wykazują jednakże zauważalne różnice. Dotyczą one, w szczególności, stosunków intensywności gałęzi długo- do krótkofalowych ($\nu_{\text{O-H}}$). W przypadku widm próbek polikrystalicznych w pastylkach KBr, gałęzie długofalowe pozostają mniej intensywne w stosunku do odpowiadających im gałęzi wysokotemperaturowych widm próbek monokrystalicznych. Analiza niskotemperaturowych widm monokryształów pozwala – co należy podkreślić – zaobserwować silniej zaznaczające się różnice dyskutowanej natury. Z drugiej jednak strony, widma próbek polikrystalicznych – w aspekcie rozważanej problematyki – ściśle przypominają widma zarejestrowane dla alifatycznych kwasów α,ω -dikarboksylowych oraz arylooctowych. Własności spektralne w zakresie podczerwieni monokryształów wskazanych izotopomerów kwasu bursztynowego pozostają zbliżone do wykazywanych przez monokryształy kwasów arylokarboksylowych, w których sieciach obecne są izolowane, cykliczne dimery centrosymetryczne wiązań wodorowych. Reasumując, stwierdzone zachowanie spektralne w zakresie podczerwieni izotopowo czystych odmian kwasu bursztynowego pozostaje odmienne względem poznanego dla kwasów glutarowego, adypinowego i pimelinowego, będących homologami analizowanego związku [115 – 118, 125 – 130].



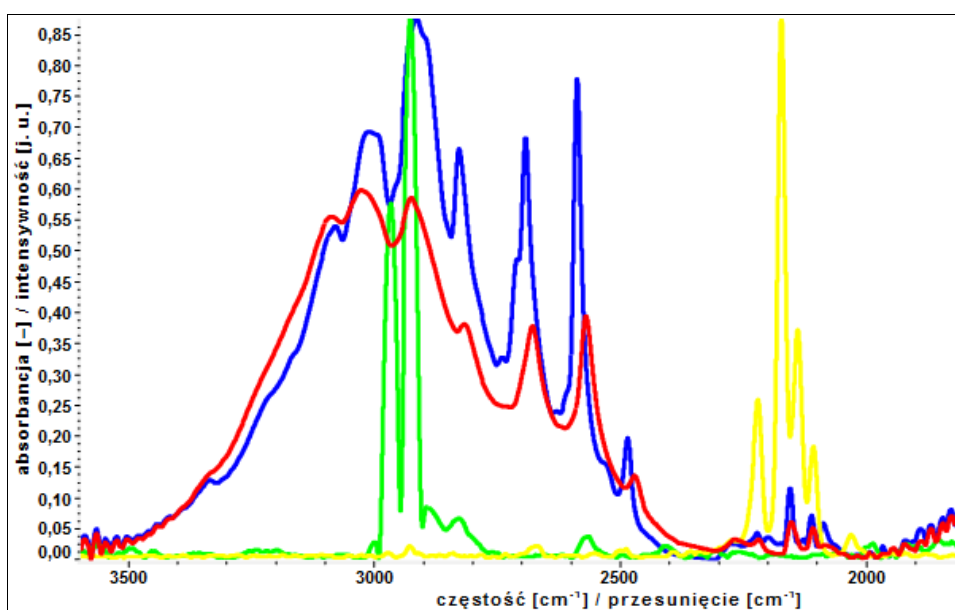
Rys. 6.3. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz ramanowskie ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone; $\nu_{\text{C-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – żółte) polikryształów kwasu h_6 -bursztynowego $[(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2]$



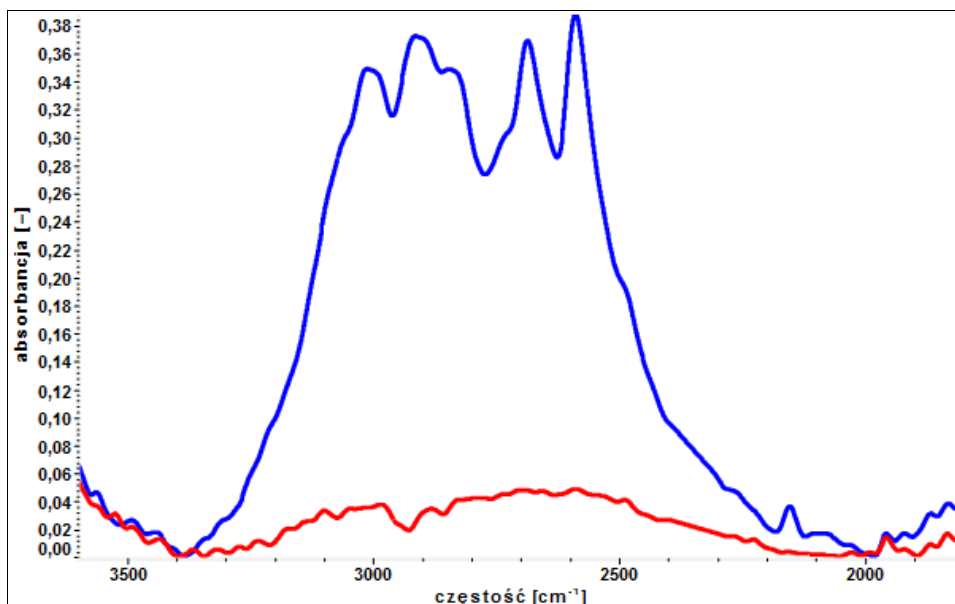
Rys. 6.4. Widma próbki monokrystalicznej kwasu h_6 -bursztynowego, zarejestrowane z wykorzystaniem spolaryzowanego promieniowania z obszaru podczerwieni $[(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2]$ ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel b$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel c$ – niebieskie)



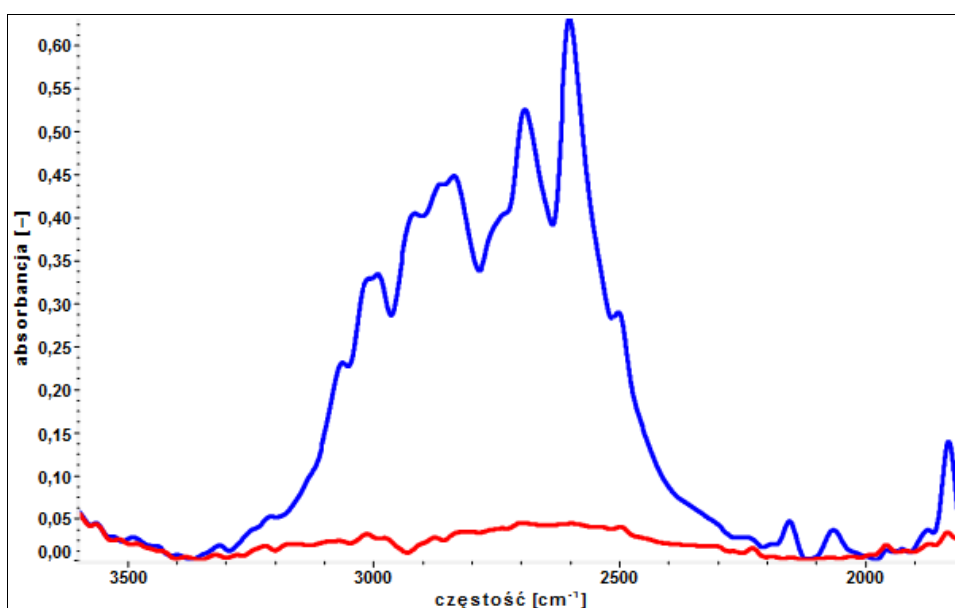
Rys. 6.5. Spolaryzowane widma w obszarze podczerwieni monokryształu kwasu h_6 -bursztynowego $[(CH_2)_2(COOH)_2]$ (ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$, $E \parallel b$ – czerwone; ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$, $E \parallel c$ – niebieskie)



Rys. 6.6. Otrzymane w podczerwieni (ν_{O-H} , $T [K] \approx 298$ – czerwone; ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$ – niebieskie) widma polikrystalicznej próbki kwasu d_4 -bursztynowego $[(CD_2)_2(COOH)_2]$, skonfrontowane z właściwymi widmami Ramana (ν_{C-H} , $T [K] \approx 298$ – zielone; ν_{C-D} , $T [K] \approx 298$ – żółte)



Rys. 6.7. Pozyskane w obszarze spektralnym podczerwieni widma spolaryzowane ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel b$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel c$ – niebieskie) monokryształu kwasu d_4 -bursztynowego $[(\text{CD}_2)_2(\text{COOH})_2]$



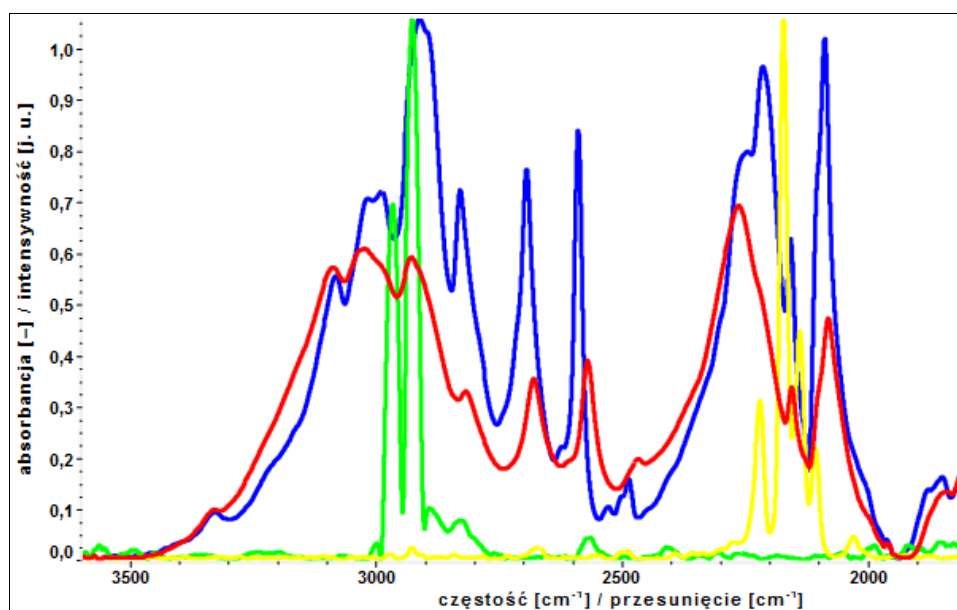
Rys. 6.8. Spolaryzowane widma w zakresie falowym podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$, $\mathbf{E} \parallel b$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$, $\mathbf{E} \parallel c$ – niebieskie) monokrystalicznej próbki kwasu d_4 -bursztynowego $[(\text{CD}_2)_2(\text{COOH})_2]$

6.1.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D w widmach krystalicznych

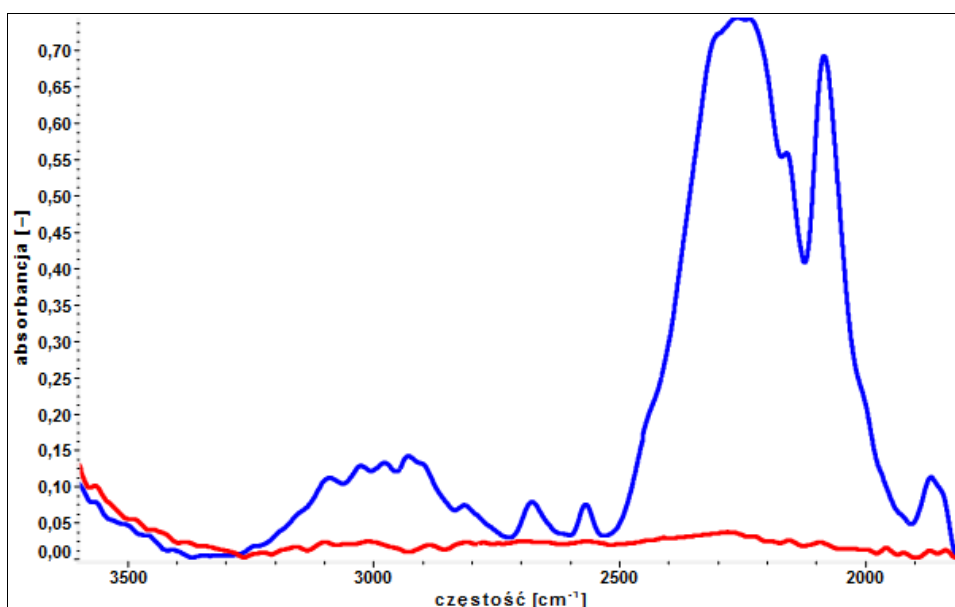
Pasma „szczątkowe” $\nu_{\text{O-H}}$ widm zarejestrowanych dla próbek monokrystalicznych izotopomerów d_6 (rys. 6.17) oraz d_2 (rys. 6.18) kwasu bursztynowego, stanowiące atrybuty spektralne protonów niezastąpionych przez deuterony na drodze izotopomeryzacji H/D,

w znacznym stopniu przypominają odpowiadające im pasma widm próbek polikrystalicznych w KBr (rys. 6.9 oraz 6.12). Podobieństwo widm analizowanych jest, w przeciwieństwie do otrzymanych dla odmian h_6 oraz d_4 , zachowane bez względu na warunki ich rejestracji. Nie obserwuje się, innymi słowy, silnej zmienności temperaturowej wartości stosunków intensywności gałęzi długo- do krótkofalowych (ν_{O-H} i ν_{O-D}). Pozwala to zatem stwierdzić, iż własności spektralne w zakresie podczerwieni próbek poli- i monokrystalicznych izotopomerów d_2 oraz d_6 SA są zbliżone do wykazywanych przez, dotychczas analizowane, związki szeregu homologicznego.

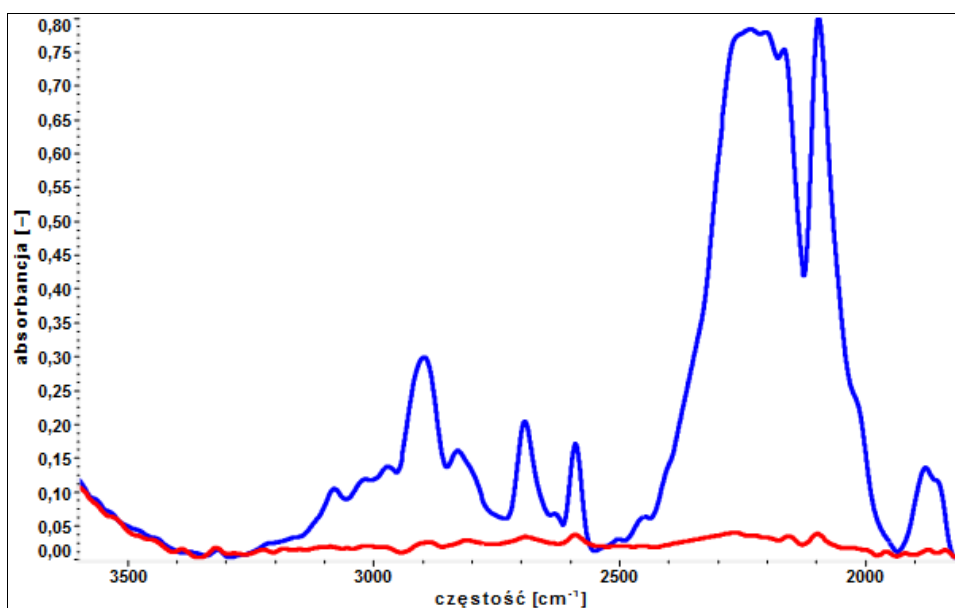
Wartym podkreślenia wydaje się być fakt zależności własności pasm ν_{O-H} oraz ν_{O-D} widm monokryształów odmian d_2 i d_6 kwasu bursztynowego od stopnia wymiany izotopowej H/D. Pasma ν_{O-D} wskazanych widm przypominają, w ujęciu jakościowym, obserwowane w odpowiednich widmach próbek preparatów polikrystalicznych, dla których mniej niż połowa protonów cykli $(COOH)_2$ została zastąpiona deuteronami. Konsekwencją wzrostu wydajności izotopomeryzacji H/D jest wykazywanie przez próbki monokrystaliczne izotopomerów d_2 i d_6 kwasu bursztynowego własności spektralnych, które – w jakościowym ujęciu – charakteryzują analogiczne widma jego odmian izotopowo czystych – h_6 oraz d_4 (rys. 6.15 i 6.16) [125 – 130].



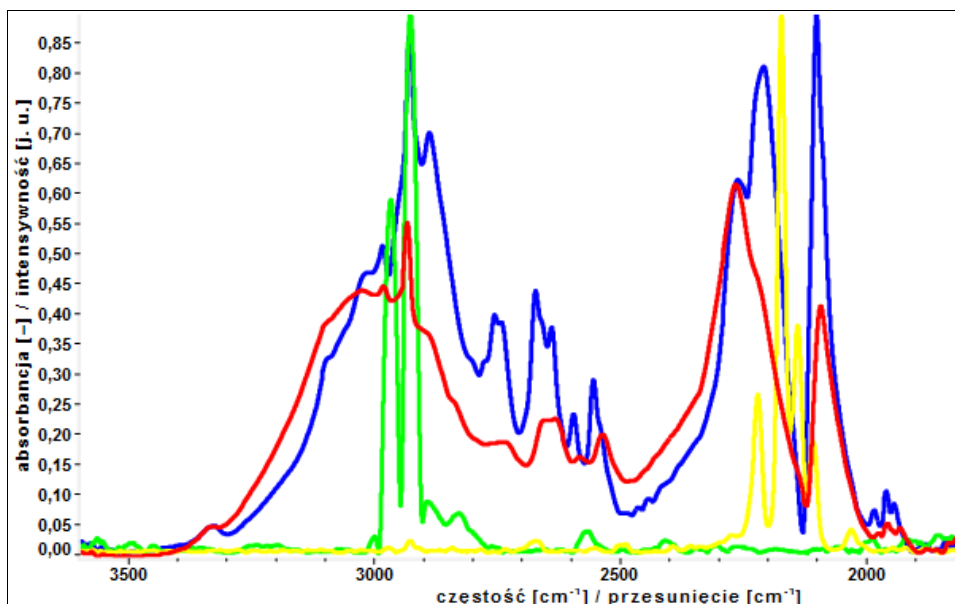
Rys. 6.9. Zarejestrowane dla polikryształów kwasu d_6 -bursztynowego $[(CD_2)_2(COOD)_2]$, zawierających domieszkę izotopomeru d_4 $[(CD_2)_2(COOH)_2]$ ($W_{H/D} \approx 0,60$), widma w podczerwieni (ν_{O-H} , ν_{O-D} , $T [K] \approx 298$ – czerwone; ν_{O-H} , ν_{O-D} , $T [K] \approx 77$ – niebieskie), zestawione z widmami ramanowskimi (ν_{C-H} , $T [K] \approx 298$ – zielone; ν_{C-D} , $T [K] \approx 298$ – żółte)



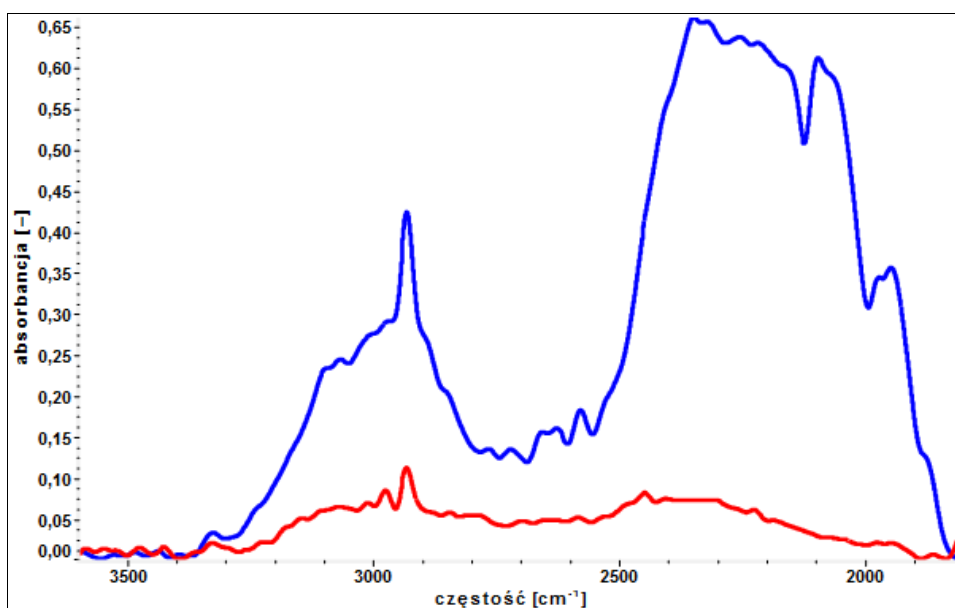
Rys. 6.10. Spolaryzowane widma w obszarze spektralnym podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T[\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel b$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T[\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel c$ – niebieskie) próbki monokrystalicznej kwasu d_6 -bursztynowego $[(\text{CD}_2)_2(\text{COOD})_2]$ o niskiej zawartości odmiany izotopowej d_4 $[(\text{CD}_2)_2(\text{COOH})_2]$ ($W_{\text{H/D}} \approx 0,92$)



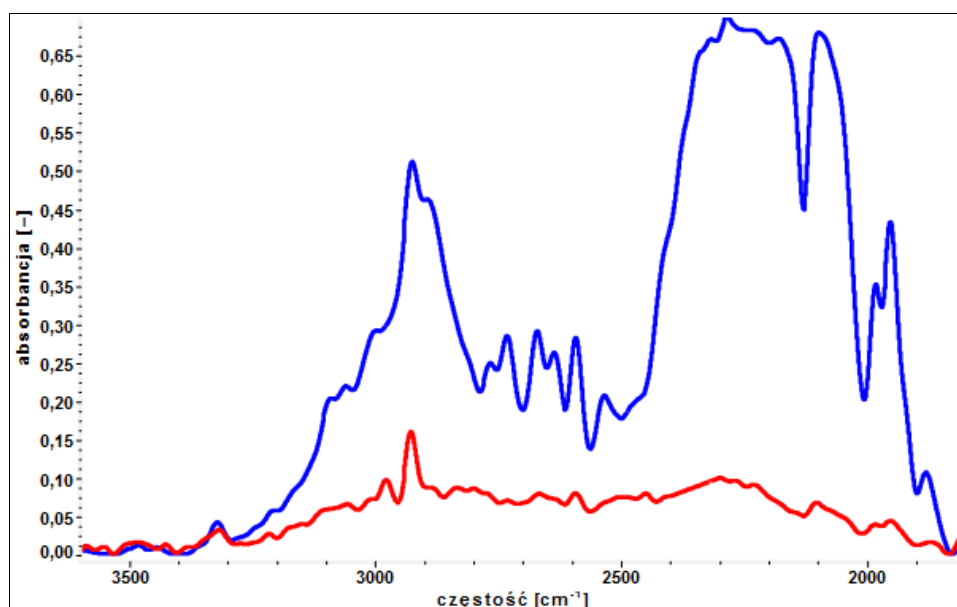
Rys. 6.11. Widma spolaryzowane monokryształu kwasu d_6 -bursztynowego $[(\text{CD}_2)_2(\text{COOD})_2]$, w stopniu małym domieszkowanej asocjatami izotopomeru d_4 $[(\text{CD}_2)_2(\text{COOH})_2]$ ($W_{\text{H/D}} \approx 0,92$), zarejestrowane w obszarze podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T[\text{K}] \approx 77$, $\mathbf{E} \parallel b$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T[\text{K}] \approx 77$, $\mathbf{E} \parallel c$ – niebieskie)



Rys. 6.12. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 77 – niebieskie) polikryształów kwasu d_2 -bursztynowego $[(\text{CH}_2)_2(\text{COOD})_2]$, stanowiących mieszaninę z kryształami h_6 $[(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2]$ ($W_{\text{H/D}} \approx 0,61$), porównane z widmami Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, T [K] ≈ 298 – zielone; $\nu_{\text{C-D}}$, T [K] ≈ 298 – żółte)



Rys. 6.13. Widma próbki monokrystalicznej kwasu d_2 -bursztynowego $[(\text{CH}_2)_2(\text{COOD})_2]$, zawierającej mały udział molowy izotopomeru h_6 $[(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2]$ ($W_{\text{H/D}} \approx 0,86$), zarejestrowane z wykorzystaniem spolaryzowanego promieniowania podczerwonego ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 298 , $\mathbf{E} \parallel b$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 298 , $\mathbf{E} \parallel c$ – niebieskie)



Rys. 6.14. Spolaryzowane widma w zakresie falowym podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$, $E \parallel b$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$, $E \parallel c$ – niebieskie) próbki monokrystalicznej kwasu d_2 -bursztynowego $[(\text{CH}_2)_2(\text{COOD})_2]$ o wysokim stopniu czystości, to jest zawierającej nieznaczną domieszkę asocjatu odmiany izotopowej h_6 $[(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2]$ ($W_{\text{H/D}} \approx 0,86$)

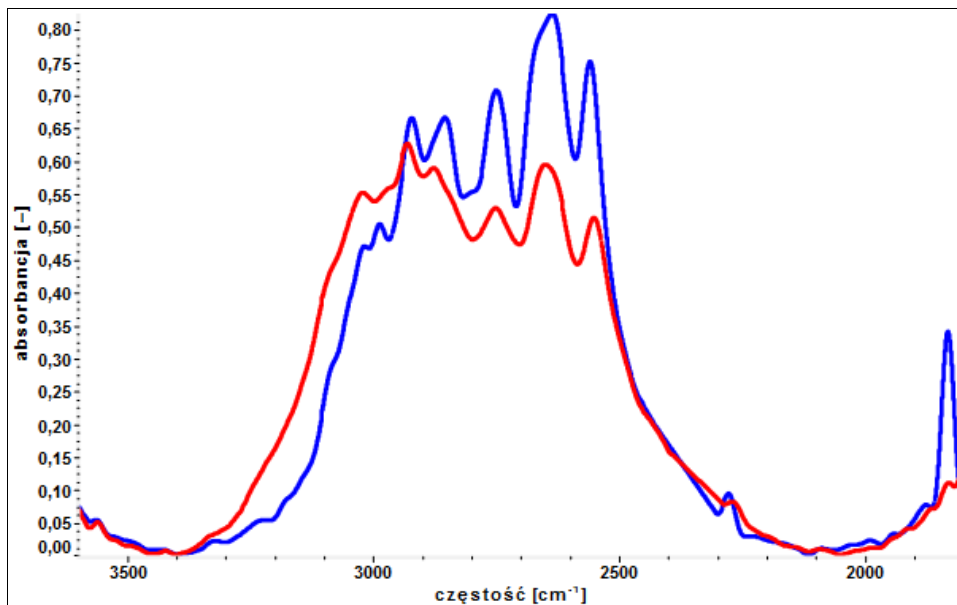
6.1.2.3. Efekty temperaturowe obserwowane w widmach kryształów

Obserwowana w widmach spolaryzowanych monokryształów odmian h_6 -SA (rys. 6.15) oraz d_4 -SA (rys. 6.16) skala efektów temperaturowych pozostaje – w stosunku do charakteryzujących widma izotopomerów d_6 (rys. 6.17) i d_2 (rys. 6.18) – istotnie odmienna. W widmach monokryształów izotopowo czystych efekty temperaturowe manifestują się poprzez znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowych pasm $\nu_{\text{O-H}}$ wraz ze spadkiem temperatury rejestracji widm. Gałęzie długofalowych obszarów analizowanych widm, przypisywane tradycyjnie przejściom zabronionym przez symetrię, stają się intensywniejsze niż gałęzie krótkofalowe, generowane przez przejścia dozwolone dla centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych. Pasma $\nu_{\text{O-H}}$ widm monokryształów kwasów arylokarboksylowych wykazują podobne zachowanie. W dimerach ich wiązania wodorowe sprzęgają się z rozległymi układami elektronów zdelokalizowanych.

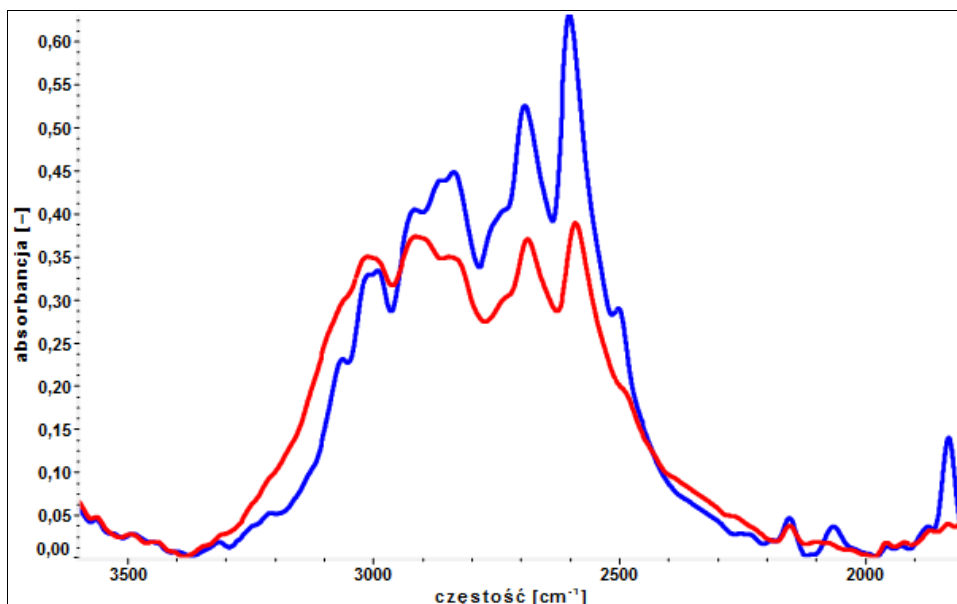
Pasma „szczątkowe” $\nu_{\text{O-H}}$ widm izotopowo rozcieńczonych deuteronami próbek monokrystalicznych charakteryzują się względnie niską intensywnością gałęzi długofalowych, których zależność temperaturowa jest umiarkowana. Przypominają one zatem widma zarejestrowane dla kwasów arylooctowych, jak i pozostałych przedstawicieli szeregu homologicznego kwasów α,ω -dikarboksylowych. W przypadkach tych nie zachodzi istotnie efektywne sprzężenie pomiędzy wiązaniami wodorowymi cyklicznych dimerów a układami

nienasyconych wiązań sprzężonych rdzeni aromatycznych ich molekuł.

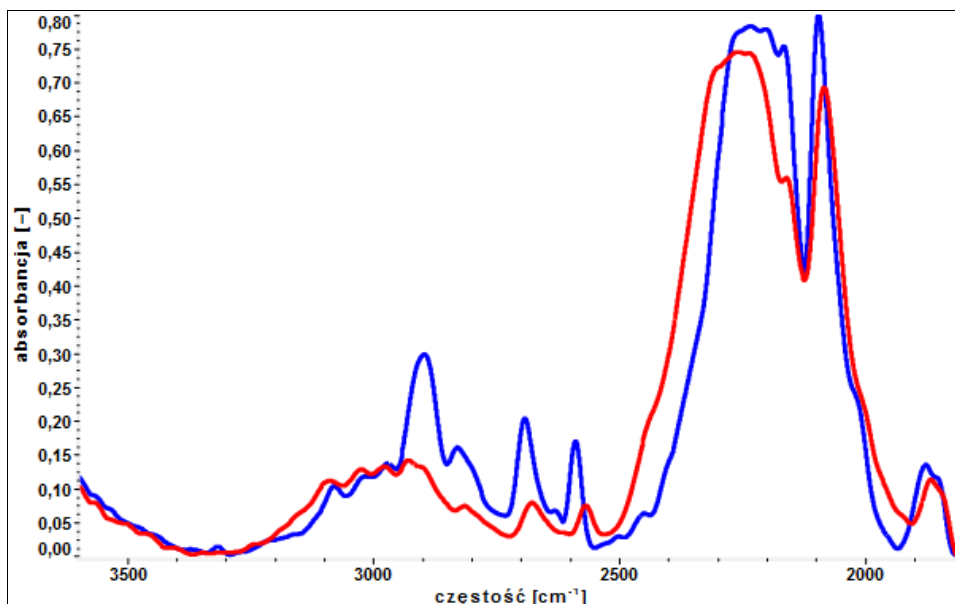
Następstwem przeprowadzenia czystych izotopowo monokryształów w próbki polikrystaliczne jest zanik własności typowych dla kwasów arylokarboksylowych. Wykazują one zachowanie charakterystyczne dla kryształów rozcieńczonych deuteronami [115 – 118, 125 – 130].



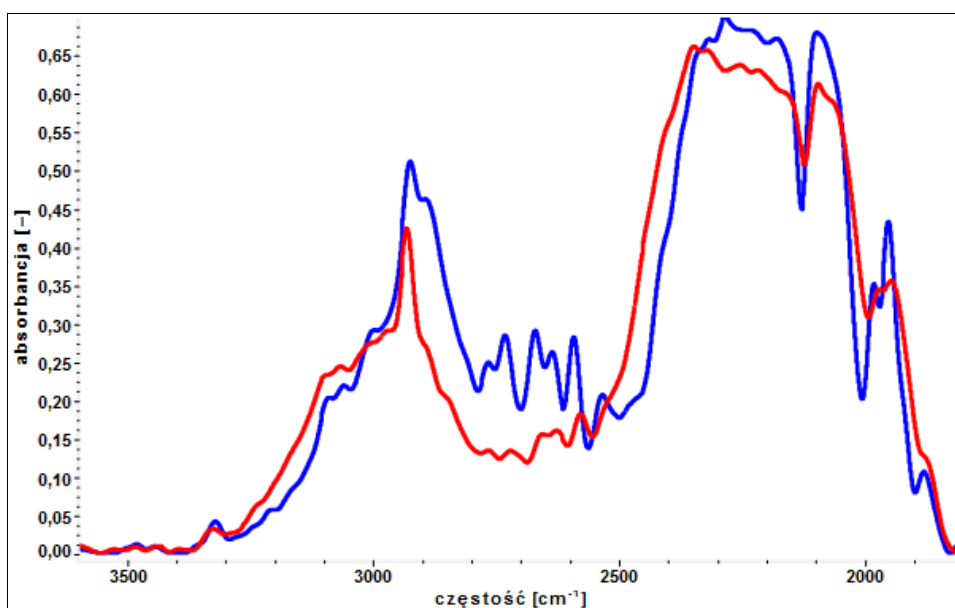
Rys. 6.15. Temperaturowa zmienność widm spolaryzowanych, zarejestrowanych dla próbki monokrystalicznej kwasu h_6 -bursztynowego $[(CH_2)_2(COOH)_2]$ w zakresie energetycznym podczerwieni (ν_{O-H} , $T [K] \approx 298$, $E \parallel c$ – czerwone; ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$, $E \parallel c$ – niebieskie)



Rys. 6.16. Zależność temperaturowa spolaryzowanych widm w podczerwieni (ν_{O-H} , $T [K] \approx 298$, $E \parallel c$ – czerwone; ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$, $E \parallel c$ – niebieskie) monokryształu kwasu d_4 -bursztynowego $[(CD_2)_2(COOH)_2]$



Rys. 6.17. Ewolucja temperaturowa widm monokryształu kwasu d_6 -bursztynowego $[(CD_2)_2(COOD)_2]$, w stopniu znacznym wolnej od domieszki izotopomeru d_4 $[(CD_2)_2(COOH)_2]$ ($W_{H/D} \approx 0,92$), otrzymanych w zakresie spektralnym podczerwieni (ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 298 , E || c – czerwone; ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 77 , E || c – niebieskie)



Rys. 6.18. Wpływ temperatury na własności spektralne w podczerwieni (ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 298 , E || c – czerwone; ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 77 , E || c – niebieskie) asocjatorów monokrystalicznej próbki kwasu d_2 -bursztynowego $[(CH_2)_2(COOD)_2]$ o umiarkowanej zawartości cząsteczek izotopomeru h_6 $[(CH_2)_2(COOH)_2]$ ($W_{H/D} \approx 0,86$)

6.1.2.4. Efekty dichroizmu liniowego w widmach monokryształów

Skala efektów polaryzacyjnych, obserwowanych w widmach monokryształów czystych

izotopowo odmian kwasu bursztynowego, h_6 (rys. 6.4 i 6.5) oraz d_4 (rys. 6.7 i 6.8), jak również izotopowo rozcieńczonych deuteronami, d_2 (rys. 6.13 oraz 6.14) i d_6 (rys. 6.10 oraz 6.11), pozostaje niezmienna. Analiza wskazanych widm prowadzi do wniosku, iż systematycznemu wygaszeniu ulegają gałęzie widm generowane w wyniku aktów absorpcji wiązek promieniowania, których wektory \mathbf{E} pola elektrycznego zorientowane są równoległe do osi b (prostopadle do płaszczyzn ac). Należy podkreślić, iż efekty dichroizmu liniowego, rozpatrywane dla widm wszystkich odmian izotopowych SA, nie są zależne od temperatury [129].

6.1.2.5. Efekty izotopowe H/D zarejestrowane w widmach krystalicznych

Podstawienie protonów deuteronami w obrębie grup metylenowych wywiera nieznaczny wpływ na kształty pasm ν_{O-H} widm kryształów kwasu d_4 -bursztynowego (rys. 6.6 – 6.8). Odnajduje to potwierdzenie w porównaniu z analogicznymi własnościami spektralnymi kryształów podstawowej odmiany izotopowej – h_6 (rys. 6.3 – 6.5). Analizowane pasma różnią się złożonością struktur subtelnych, jak i rozkładem intensywności. Różnice te widoczne są szczególnie w obszarach długofalowych widm.

Pewne różnice struktur widm próbek rozcieńczonych izotopowo deuteronami odmian kwasu bursztynowego, d_2 (rys. 6.12 – 6.14) oraz d_6 (rys. 6.9 – 6.11), zauważyć można rozpatrując kształty pasm ν_{O-D} , aczkolwiek różnice te nie są znaczne [129].

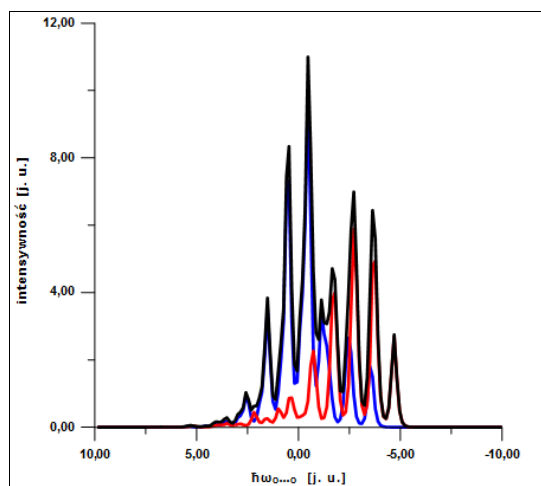
6.1.3. Wyniki obliczeń numerycznych widm kwasu bursztynowego

6.1.3.1. Izotopomer h_6 $[(CH_2)_2(COOH)_2]$

Własności spektralne (ν_{O-H}) próbek polikrystalicznych kwasu h_6 -bursztynowego (rys. 6.19) mogą być interpretowane ilościowo w oparciu o teorię „silnego sprzężenia”, w ujęciu modelu centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych. Widma numeryczne, pozostające w dobrej zgodności z rezultatami badań empirycznych (rys. 6.3), stanowią dowód słuszności przyjętych założeń. Możliwym jest ponadto, w ramach wskazanej teorii, odtworzenie struktur subtelnych pasm ν_{O-H} widm zdyspergowanych w pastylkach z KBr próbek podstawowych odmian izotopowych kwasów α,ω -dikarboksylowych.

Pasma ν_{O-H} widm badanych kryształów, w ujęciu analizowanej procedury oraz leżącej u jej

podstaw teorii, traktować można jako superpozycję dwu pasm składowych, odtwarzających jedną z gałęzi spektralnych. Gałęzie krótkofalowe pasm ν_{O-H} generowane są – wedle interpretacji klasycznej – przez protonowe, niepełnosymetryczne drgania rozciągające (A_u), zachodzące w centrosymetrycznych dimerach wiązań wodorowych. Gałęzie długofalowe stanowią atrybuty, uaktywnionych spektralnie, drgań pełnosymetrycznych (A_g) [125 – 129].



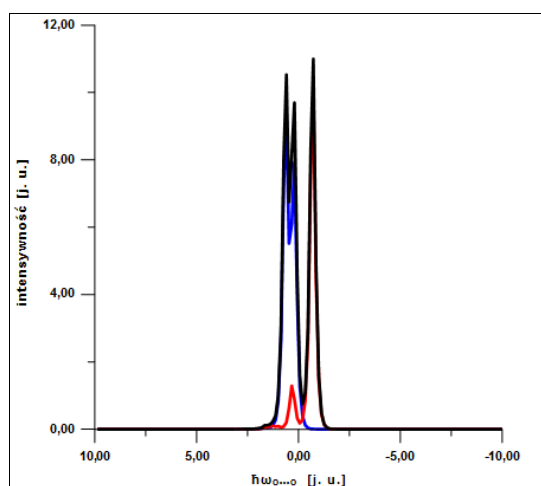
Rys. 6.19. Widmo teoretyczne (ν_{O-H} , T [K] ≈ 77) polikryształów kwasu h_6 -bursztynowego $[(CH_2)_2(COOH)_2]$ ($b_H = 1,6$; $C_0 = 1,0$; $C_1 = -0,3$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,7$; $\Omega_{O...O}$ [cm $^{-1}$] = 85,0; gałąź wysokoenergetyczna – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź długofalowa – pasmo „minus”, czerwone; superpozycja pasm składowych – pasmo czarne)

6.1.3.2. Izotopomer d_2 $[(CH_2)_2(COOD)_2]$

Kluczowe własności spektralne w zakresie podczerwieni (ν_{O-D}) polikryształów izotopowo rozcieńczonej odmiany kwasu bursztynowego – d_2 – mogą być, w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”, odtworzone w stopniu znacznym (rys. 6.20). Zgodność otrzymanych widm numerycznych z doświadczalnymi (rys. 6.12) wydaje się być ściślejsza niż stwierdzona dla przypadku izotopomeru h_6 (6.1.3.1). Zauważyć należy, iż rezultaty symulacji – w ramach teorii „silnego sprzężenia” – widm rozcieńczonych izotopowo próbek polikrystalicznych alifatycznych kwasów α,ω -dikarboksylowych nie pozwalały stwierdzić, ażeby założenia teoretyczne były błędne. Dotyczy to, w szczególności, identyfikowania jako źródeł własności spektralnych w zakresie podczerwieni dimerów centrosymetrycznych wiązań wodorowych (izotopowo czystych bądź rozcieńczonych deuteronomi).

Pasma ν_{O-D} powstają w analogiczny względem ν_{O-H} sposób, z zachowaniem symetrii drgań generujących gałęzie składowe. Odmienność kształtów ich obwiedni, w szczególności szerokości,

stanowią – przede wszystkim – następstwo różnic mas H i D [125 – 129].



Rys. 6.20. Wygenerowane widmo ($\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$) polikrystalicznej próbki kwasu d_2 -bursztynowego $[(\text{CH}_2)_2(\text{COOD})_2]$ ($b_D = 0,3$; $C_0 = 0,5$; $C_1 = -0,2$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,7$; $\Omega_{\text{O}\cdots\text{O}} [\text{cm}^{-1}] = 85,0$; gałąź krótkofalowa – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź niskoenergetyczna – pasmo „minus”, czerwone; złożenie – obwiednia czarna)

6.1.4. Interpretacja wyników badań kryształów kwasu bursztynowego

Wytlumaczenie własności spektralnych w zakresie podczerwieni zasocjowanych wodorowo kryształów molekularnych kwasu bursztynowego jest poza zasięgiem standardowych teorii, jakościowych oraz ilościowych, opartych na założeniu czysto wibracyjnych mechanizmów generowania widm. Adekwatne podejście teoretyczne musi uwzględniać najnowsze odkrycia w tej dziedzinie, obejmujące niekonwencjonalne mechanizmy oddziaływań pomiędzy wiązaniami wodorowymi grup funkcyjnych molekuł, tworzących analizowane spektralnie kryształy. Wskazane mechanizmy uwzględniać muszą rolę wibronowych sprzężeń pomiędzy rozciągającymi drganiami protonowymi a ruchami elektronowymi w układach wodorowo związanych molekuł. W oddziaływaniach tych struktura elektronowa molekuł odgrywa rolę kluczową, co wynika z najnowszych ustaleń.

Interpretacja teoretyczna widm w zakresie podczerwieni izotopowo czystych odmian kwasu bursztynowego ($\nu_{\text{O-H}}$) oparta winna być o:

- podstawowy mechanizm generowania widm wiązań wodorowych, wynikający z anharmonicznego sprzężenia wysokoenergetycznych drgań protonowych oraz niskoenergetycznych drgań rozciągających mostki wodorowe;
- ekscytonowy model wibracyjny, konieczny do opisu spolaryzowanych widm w zakresie

podczerwieni kryształów molekularnych związanych wodorowo;

- uwzględnienie temperaturowej zmienności drogi realizacji mechanizmu wibracyjnych sprzężeń ekscytonowych typu Davydova w cyklicznych dimerach wiązań wodorowych, zależnej ponadto od struktury elektronowej asocjujących molekuł.

Doniosłość roli czynnika elektronowego w oddziaływaniach pomiędzy wzbudzonymi wibracyjnie wiązaniami wodorowymi wydaje się być szczególnie silnie zaakcentowana w przypadku porównania widm próbek poli- i monokrystalicznych kwasu bursztynowego, zarejestrowanych w zakresie częstości pasm ν_{O-H} [129].

Analiza efektów towarzyszących rozcieńczeniu izotopowemu H/D wodorowo związanych kryształów molekularnych kwasu bursztynowego winna opierać się na założeniu dodatkowym, którego podstawy wcześniej ugruntowano na drodze badań spektralnych w podczerwieni – między innymi – kwasów mono- oraz dikarboksylowych.

Założenie owe dotyczy fenomenu „samoorganizacji” izotopowej H/D, będącej wynikiem dynamicznych oddziaływań kooperatywnych. Efekt ten – o naturze wibronowej – polega na grupowaniu się protonów oraz deuterionów w obrębie domen, stanowiących zespoły mostków, w sposób nielosowy.

Wzrost stężenia deuterionów wraz z postępem procesu izotopomeryzacji, wbrew regułom rozkładu losowego izotopów wodoru, prowadzi praktycznie do powstawania wyłącznie cykli $(COOH)_2$ oraz $(COOD)_2$. Spektralnie niewykrywalnymi pozostają dimery o mieszanym składzie izotopowym. Pozwala to zachować charakter pasm ν_{O-H} („szczątkowych”) typowy dla układów tworzących izolowane dimery cykliczne mostków wodorowych, wyrażający się wpływem na ich kształt sprzężeń typu Davydova, pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi, niezależnie od wydajności wymiany protonów na deuterony w sieciach przestrzennych kryształów kwasu bursztynowego.

W kryształach kwasu bursztynowego o mieszanym składzie izotopowym H/D w obrębie wiązań wodorowych, rozkład cykli $(COOH)_2$ i $(COOD)_2$ jest w pełni losowy. Wniosek ów dotyczy zarówno pojedynczych łańcuchów zasocjowanych cząsteczek, jak również ich przestrzennych układów.

Zmienność temperaturowa pasm ν_{O-H} spolaryzowanych widm w zakresie podczerwieni monokryształów dwu czystych izotopowo odmian kwasu bursztynowego, h_6 oraz d_4 , dowodzi realizacji złożonych mechanizmów sprzężeń pomiędzy wiązaniami wodorowymi, stabilizującymi ich asocjaty. U podstaw ich leży anharmoniczne sprzężenie wysokoenergetycznych drgań rozciągających wiązania grup hydroksylowych centrosymetrycznych dimerów cyklicznych wiązań wodorowych – utworzonych przez zasocjowane grupy karboksylowe – z niskoenergetycznymi

drzganiami rozciągającymi mostki wodorowe rozważanych cykli.

W kryształach izotopomerów h_6 i d_4 kwasu bursztynowego zachodzi umiarkowanie silne sprzężenie pomiędzy wiązaniami wodorowymi cykli $(COOH)_2$, znajdujących się na końcach asocjujących molekuł kwasu. Nie jest to typowe sprzężenie ekscytonowe według teorii Davydowa, gdyż jego mechanizm oraz skutki działania są bardziej złożone. Nie prowadzi ono do pojawienia się dodatkowych rozszczepień linii spektralnych w obrębie pasm ν_{O-H} . Wynikiem tego sprzężenia jest, przede wszystkim, istotny wzrost intensywności niskoenergetycznych gałęzi pasm ν_{O-H} oraz silna zależność temperaturowa w obrębie wskazanych regionów spektralnych, przez co analizowane widma upodabniają się, w jakościowym ujęciu, do analogicznych widm dimerów kwasów arylokarboksylowych oraz aryloakrylowych, występujących w sieciach przestrzennych wskazanej grupy związków. Zachowanie to jest odmienne od analogicznych własności spektralnych innych alifatycznych kwasów α,ω -dikarboksylowych.

W sprzężeniu wiązań wodorowych pomiędzy cyklami $(COOH)_2$ zasadniczą rolę odgrywa wibronowe sprzężenie pomiędzy drzganiami protonów a ruchami elektronowymi. Efekty temperaturowe, obserwowane w widmach tych kryształów w zakresie częstości pasm ν_{O-H} , sugerują, iż generowanie ich musi być związane z obecnością łatwo polaryzowalnych elektronów orbitali typu π , rozpiętych w szkieletach asocjujących molekuł. Jednak w molekułach kwasu bursztynowego o charakterze nasyconym brak jest wiązań wielokrotnych pomiędzy atomami węgla.

Wytlumaczenie owego paradoksu musi zatem opierać się na założeniu rzędowości wiązań C–C różnej od jedności. Argument ów wydaje się być słuszny, bowiem wiązania C–H molekuł kwasu bursztynowego pozostają silnie spolaryzowane, czego konsekwencję stanowi obecność protonów dyskutowanych wiązań o podwyższonej kwasowości. Atomy wodoru grup metylenowych mogą być zatem traktowane jako znajdujące się w stanie częściowo odszczepionym. Przedłożona interpretacja mieści się w ramach zagadnienia hiperkoniugacji, pokłosiem czego jest możliwość opisu molekuł kwasu bursztynowego zespołem struktur mezomerycznych, angażujących również wiązania pomiędzy atomami zasocjowanych grup karboksylowych. Hiperkoniugacja jest podstawą mechanizmu wibracyjnego sprzężenia ekscytonowego pomiędzy wiązaniami wodorowymi sąsiadujących, zasocjowanych grup karboksylowych. Sprzężenie to możliwe będzie jedynie w tym szczególnym przypadku, gdy sąsiadujące ze sobą cykle wiązań wodorowych obsadzone są wyłącznie przez protony bądź deuterony. Skład izotopowy grup metylenowych nie stanowi czynnika różnicującego skalę obserwowanych zjawisk.

Częściowy charakter π -elektronowy wiązań C–C zasocjowanych molekuł kwasu bursztynowego w kryształach jest odpowiedzialny za efekty temperaturowe, podobne do obserwowanych w widmach aromatycznych kwasów karboksylowych. W proponowanym podejściu

mechanizm oddziaływania ekscytonowego pomiędzy wiązaniami wodorowymi w cyklicznych dimerach wiązań wodorowych polega na współbieżnej, konkurencyjnej realizacji mechanizmów sprzężeń typu Davydova, „bok do boku” oraz „ogon do głowy”. Są one odpowiedzialne za generowanie pasm ν_{O-H} o odmiennych kształtach. Względny udział każdego z tych submechanizmów jest silnie zależny od temperatury [125 – 129].

Skalę obserwowanych efektów polaryzacyjnych w widmach monokrystalicznych próbek izotopomerów kwasu bursztynowego – h_6 (rys. 6.4 i 6.5), d_6 (rys. 6.10 i 6.11), d_2 (rys. 6.13 i 6.14) oraz d_4 (rys. 6.7 i 6.8) – przypisać należy wyłącznie specyficznej orientacji wiązań C–H (C–D) grup metylenowych względem, wyznaczonych przez asocjaty, płaszczyzn [129, 214, 227 – 232].

Konieczność akceptacji złożonego sposobu realizacji mechanizmów sprzężeń ekscytonowych typu Davydova, wynikająca z *quasi*-nienasyconego charakteru molekuł SA, nie pozwala ekstrapolować interpretacji własności spektralnych w zakresie podczerwieni monokryształów czystych izotopowo odmian kwasu bursztynowego (h_6 oraz d_4) na przypadki odmian rozcieńczonych deuteronami (d_2 i d_6).

Obecność częściowo nienasyconych wiązań C–C szkieletów węglowych cząsteczek kwasu bursztynowego nie umożliwia realizacji sprzężeń wibronowych, obejmujących swym zasięgiem domeny ukonstituowane z sąsiadujących z sobą molekuł. Istnienie takowych domen, złożonych z niewielkiej liczby cząsteczek dyskutowanego związku, odnaleźć musiałoby swe odzwierciedlenie w niezmienności widm próbek poli- oraz monokrystalicznych kwasu bursztynowego. Ponadto, co należy podkreślić, rozcieńczenie izotopowe H/D nie stanowiłoby wówczas czynnika różnicującego analizowane widma.

Rezonans wiązań wodorowych grup $(COOH)_2$, sąsiadujących w łańcuchach zasocjowanych molekuł, prowadzi do realnego wzrostu cząstkowego udziału mechanizmu sprzężenia Davydova poprzez elektrony cykli wiązań wodorowych („ogon do głowy”), szczególnie w niskich temperaturach. Przy braku tego rodzaju rezonansu pomiędzy cyklami $(COOH)_2$ sprzężenia Davydova zachodzą głównie poprzez oddzielającą mostki wodorowe przestrzeń („bok do boku”). Wariant drugi determinuje własności w podczerwieni kryształów izotopowo rozcieńczonych deuteronami, w których rozkład cykli $(COOH)_2$ i $(COOD)_2$ jest w pełni losowy [129].

Na tle przeprowadzonej interpretacji adekwatnym wydaje się skonfrontowanie przedłożonych argumentów z wartościami temperatur topnienia kryształów odpowiednich odmian izotopowych kwasu bursztynowego, celem porównania trwałości asocjatów wodorowych, tworzonych przez ich cząsteczki. Zestawienie takowe winno zawierać ponadto wartości ułamków masowych wodnych roztworów nasyconych (tabela 6.1) [278 – 281].

Tabela 6.1. Wartości temperatur topnienia oraz ułamków masowych roztworów nasyconych (H₂O) wybranych izotopomerów kwasu bursztynowego

Izotopomer	T_t [K]	t_t [°C]	x_m^{298} [-]
h_6	458,6	185,4	$7,378 \cdot 10^{-2}$
d_2	452 – 453	179 – 180	–
d_4	451 – 452	178 – 179	–

6.1.5. Dyskusja wyników obliczeń numerycznych widm kwasu bursztynowego

Odtworzenie własności spektralnych w zakresie podczerwieni monokrystalicznych próbek kwasu h_6 -bursztynowego jest niemożliwe w ramach klasycznej, uznawanej powszechnie, teorii Maréchała-Witkowskiego („silnego sprzężenia”). Widma monokryształów podstawowego, perprotonowanego izotopomeru – w szczególności zarejestrowane w temperaturze bliskiej wrzenia azotu ciekłego – dowodzą istnienia oddziaływań, które nie mogą być interpretowane na gruncie modelu zakładającego jako źródło obserwowanych efektów wyłącznie sprzężenia pomiędzy mostkami wodorowymi pojedynczych cykli.

Jak zostało dowiedzionym, sprzężenia pomiędzy wiązaniami wodorowymi, angażujące elektrony zdelokalizowane, są uprzywilejowane w tych szczególnych przypadkach, gdy cykle stabilizujące asocjaty molekuł kwasu bursztynowego zawierają wyłącznie protony bądź deuterony. Zatem niezawierające cykli (COOD)₂ łańcuchy cząsteczek izotopomeru h_6 kwasu bursztynowego wykazywać muszą odmienne niż preparaty rozcieńczone izotopowo własności spektralne w zakresie podczerwieni.

Przedłożona interpretacja nie pozostaje jednakże słuszna dla przypadku polikrystalicznych próbek kwasu h_6 -bursztynowego. Zmniejszenie stopnia uporządkowania agregatów wodorowych kryształów molekularnych analizowanego związku powoduje bardzo znaczne ograniczenie zasięgu sprzężeń wibronowych.

Zdyspergowanie w pastylkach z KBr czystych izotopowo (h_6) próbek SA przyczynia się do dezaktywacji wariantu oddziaływań wibronowych, angażujących elektrony centrów nienasyconych szkieletów asocjujących cząsteczek. Fakt ten można powiązać z relacją, wiążącą długość fali promieniowania wzbudzającego z rozmiarem zasocjowanych drobin, tworzących poli- oraz monokryształy. W zależności od stopnia organizacji asocjatów dwu wskazanych rodzajów próbek, odpowiedź analityczna na oddziaływanie strumienia fotonów z wiązaniami wodorowymi może być uśredniona, co stanowi następstwo braku korelacji pomiędzy energią fali promieniowania

podczerwonego i wielkością drobin, tworzonych przez agregaty wodorowe.

Rozcieńczenie izotopowe H/D w obrębie zasocjowanych grup karboksylowych przyczynia się – w ujęciu jakościowym – do modyfikacji własności spektralnych w zakresie podczerwieni próbek d_2 -SA w stopniu analogicznym. Współwystępowanie cykli $(\text{COOH})_2$ oraz $(\text{COOD})_2$ wyklucza inny niż ograniczony wyłącznie do pojedynczych dimerów mechanizm oddziaływań [129].

6.1.6. Podsumowanie badań kryształów kwasu bursztynowego

Widma kryształów molekularnych kwasu bursztynowego dowodzą znacznego wpływu sprzężeń wibronowych na analizowane własności spektralne badanego związku. Płaska struktura konstytuujących kryształy molekuł kwasu bursztynowego jest konsekwencją częściowo nienasyconego charakteru wiązań C–C pomiędzy grupami metylenowymi, co rzutuje na wzrost polarności obecnych w nich wiązań C–H. Determinuje to zachodzenie silnych sprzężeń wibronowych „dalekiego zasięgu”, angażujących wiązania wodorowe sąsiadujących – w obrębie łańcuchów – cykli $(\text{COOH})_2$. Sprzężenia te zanikają w przypadku rozcieńczenia izotopowego deuteronami wiązań wodorowych, co stanowi następstwo realizacji niekonwencjonalnych mechanizmów rządzących rozkładem protonów oraz deuteronów w sieciach wiązań wodorowych kryształów o mieszanym składzie izotopowym (efekty „samoorganizacji” izotopowej H/D).

Własności spektralne w podczerwieni monokryształów wybranych krótko- oraz średniołańcuchowych alifatycznych kwasów α,ω -dikarboksylowych – glutarowego, adypinowego oraz pimelinowego – różnią się od wykazywanych przez próbki monokrystaliczne kwasu bursztynowego. Widma zarejestrowane dla próbek kwasów homologicznych nie świadczą o zachodzeniu sprzężeń pomiędzy cyklami $(\text{COOH})_2$ [125 – 129].

6.2. Kwas tereftalowy

Na podstawie wyników badań spektralnych kwasu bursztynowego, jak też dwu izomerycznych kwasów dikarboksylowych o charakterze nienasyconym – fumarowego oraz maleinowego (11.1) – można wnioskować o znaczeniu układów π -elektronowych w oddziaływaniach angażujących wiązania wodorowe dimerów cyklicznych. Na obecnym etapie

rozważań możliwym jest jakościowe wykazanie zróżnicowania obserwowanych efektów, których skala powiązana jest ściśle z konstytucją modelowych układów.

Badania kwasu bursztynowego pozwoliły dowieść, że optymalne zorientowanie w przestrzeni cykli wiązań wodorowych, uwarunkowane długością łańcuchów węglowych, umożliwia efektywne ich sprzężenia na dłuższe dystanse. Oddziaływania te aktywne są wyłącznie pod warunkiem zachowania stałego składu izotopowego H/D. Studia spektroskopowe kwasów fumarowego i maleinowego potwierdziły zasadność akceptacji modelu, zakładającego częściowy charakter nienasycony wiązań C–C szkieletów węglowych cząsteczek kwasu bursztynowego.

Koniecznym jest skonfrontowanie zgromadzonego materiału empirycznego z widmami zarejestrowanymi w zakresie spektralnym podczerwieni dla wybranego jako pierwszy spośród izomerycznych kwasów benzenodikarboksylowych. W paragrafie tym przedstawione zostaną wyniki badań szerokiego wachlarza pochodnych izotopowych kwasu tereftalowego (TA), obejmującego izotopomery h_6 [1,4-C₆H₄(COOH)₂], d_6 [1,4-C₆D₄(COOD)₂], d_2 [1,4-C₆H₄(COOD)₂] oraz d_4 [1,4-C₆D₄(COOH)₂] (wzory V – VIII tabeli 5.1).

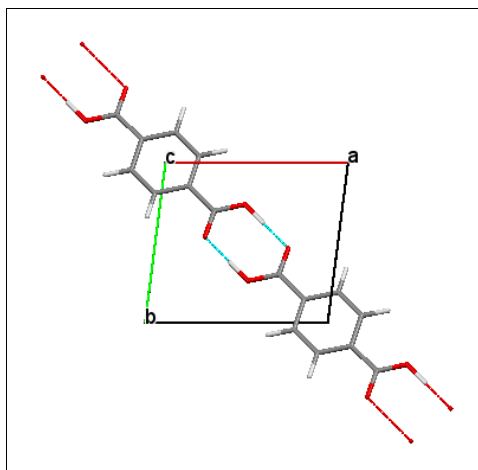
Problematyka zidentyfikowanych fenomenów nie była podnoszona w badaniach wiązań wodorowych. Stanowi to zatem czynnik dodatkowo motywujący do poznania natury nowo odkrytych zjawisk [125 – 130].

6.2.1. Struktury krystalograficzne kryształów kwasu tereftalowego

6.2.1.1. Izotopomer h_6 [1,4-C₆H₄(COOH)₂]

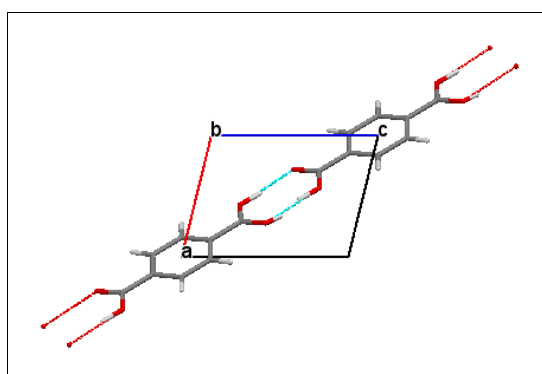
Cząsteczki kwasu h_6 -tereftalowego wykazują tendencję do tworzenia kryształów o różnorodnych strukturach. Przeprowadzone przed kilkunastoma laty badania strukturalne pozwoliły wykazać, iż – obok dwu trójskośnych odmian polimorficznych – molekuly dyskutowanego związku tworzą kryształy przynależne do układu jednoskośnego [164 – 166, 278].

Kryształy trójskośnej odmiany polimorficznej I (α) charakteryzują się niską symetrią, ponieważ jedynym ich elementem symetrii jest środek symetrii. Parametry geometryczne sieci: a [Å] = 7,73; b [Å] = 6,443; c [Å] = 3,749; α [°] = 92,75; β [°] = 109,15; γ [°] = 95,95; Z = 1. Zasocjowane wodorowo cząsteczki analizowanej odmiany tworzą łańcuchy, zorientowane zgodnie z kierunkiem [110]. Rzut sieci krystalicznej kryształów trójskośnej odmiany polimorficznej I kwasu tereftalowego (izotopomeru h_6) przedstawia rys. 6.21 [164].



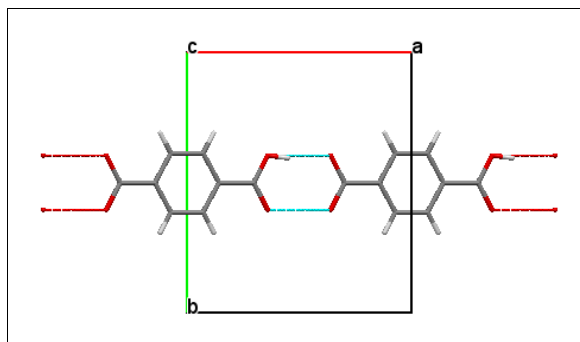
Rys. 6.21. Rzut komórki elementarnej kryształów kwasu h_6 - α -tereftalowego [α -1,4- $C_6H_4(COOH)_2$] względem osi c

Podobnie kryształy trójskośnej odmiany polimorficznej II (β) nie odznaczają się wysoką symetrią. Komórki kryształów wskazanej odmiany opisują parametry sieciowe: a [Å] = 5,027(6); b [Å] = 5,360(6); c [Å] = 7,382(6); α [°] = 115,72(7); β [°] = 101,06(10); γ [°] = 92,91(14); $Z = 1$. Łańcuchy zasocjowanych cząsteczek, obecne w sieciach przestrzennych kryształów trójskośnej odmiany II, leżą równoległe do płaszczyzny (110). Projekcję sieci kryształów polimorficznej odmiany II układu trójskośnego kwasu tereftalowego (izotopomeru h_6) ilustruje rys. 6.22 [165].



Rys. 6.22. Projekcja sieci krystalicznej kwasu h_6 - β -tereftalowego [β -1,4- $C_6H_4(COOH)_2$] prostopadle do płaszczyzny ac

Komórki elementarne kryształów jednoskośnej ($C2/m$) odmiany (γ) analizowanego związku opisują parametry: a [Å] = 8,940(2); b [Å] = 10,442(2); c [Å] = 3,790(1); β [°] = 91,21(3); $Z = 2$. Cząsteczki analizowanej odmiany tworzą asocjaty łańcuchowe, zorientowane równoległe do kierunku [101]. Rzut reprezentatywnej komórki elementarnej kryształów odmiany jednoskośnej kwasu tereftalowego (izotopomeru h_6) przedstawiono na rys. 6.23 [166].

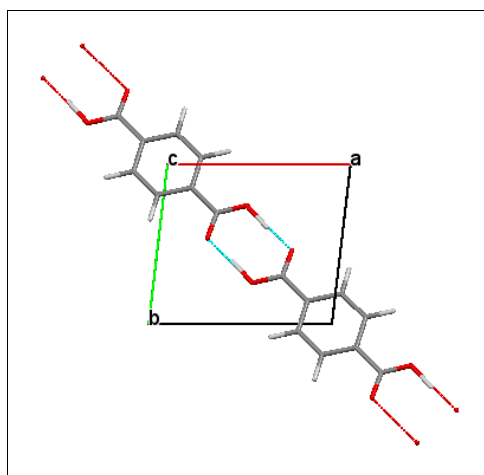


Rys. 6.23. Sieć przestrzenna kryształów kwasu h_6 - γ -tereftalowego [γ -1,4- $C_6H_4(COOH)_2$], rzutowana względem osi c

6.2.1.2. Izotopomer d_6 [1,4- $C_6D_4(COOD)_2$]

Struktura kryształów odmiany izotopowej d_6 kwasu tereftalowego wyznaczona została przed trzydziestoma laty. Z analizy zgromadzonego materiału doświadczalnego wynika, że kryształy te tworzą jedną odmianę polimorficzną.

Kryształy kwasu d_6 -tereftalowego (układ trójskośny) charakteryzują się obecnością wyłącznie środka symetrii. Komórki elementarne opisują następujące parametry: a [Å] = 7,7612(2); b [Å] = 6,4388(2); c [Å] = 3,7603(1); α [°] = 91,469(2); β [°] = 109,447(2); γ [°] = 95,812(2); $Z = 1$. Łańcuchy zasocjowanych molekuł przebiegają komórki elementarne w kierunku [110]. Rzut reprezentatywnej komórki elementarnej kryształów kwasu tereftalowego (izotopomeru d_6) ilustruje rys. 6.24 [217].

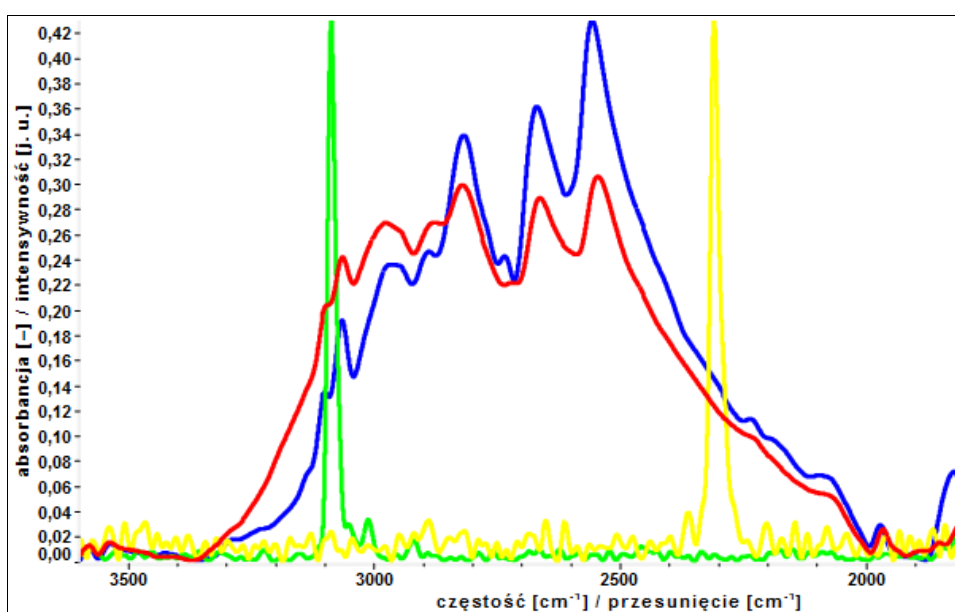


Rys. 6.24. Rzut komórki elementarnej kryształów kwasu d_6 -tereftalowego [1,4- $C_6D_4(COOD)_2$] zgodnie z osią c

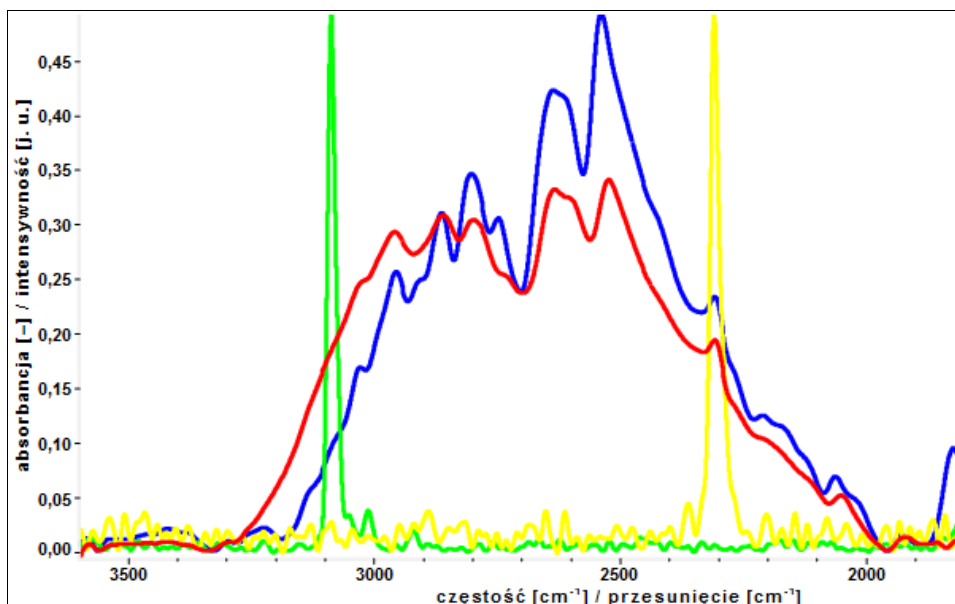
6.2.2. Rezultaty badań spektralnych kryształów kwasu tereftalowego

6.2.2.1. Analiza własności pasm $\nu_{\text{O-H}}$

Widma w zakresie podczerwieni polikrystalicznych próbek odmian h_6 (rys. 6.25) oraz d_4 (rys. 6.26) kwasu tereftalowego, zarejestrowane w obszarze częstości drgań $\nu_{\text{O-H}}$, wykazują pewne odstępstwa względem widm odpowiednich próbek aromatycznych kwasów monokarboksylowych, jak i – w szczególności – nasyconych kwasów α,ω -dikarboksylowych, klasyfikowanych jako krótko- oraz średniołańcuchowe.



Rys. 6.25. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T[\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T[\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz rozproszenia ($\nu_{\text{C-H}}$, $T[\text{K}] \approx 298$ – zielone; $\nu_{\text{C-D}}$, $T[\text{K}] \approx 298$ – żółte) polikryształów kwasu h_6 -tereftalowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$]



Rys. 6.26. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz ramanowskie ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone; $\nu_{\text{C-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – żółte) polikrystalicznej próbki kwasu d_4 -tereftalowego [$1,4\text{-C}_6\text{D}_4(\text{COOH})_2$]

Uwagę zwraca bowiem znaczna skala efektów temperaturowych w widmach analizowanych odmian izotopowych TA, manifestująca się bardzo silną intensyfikacją gałęzi długofalowych pasm $\nu_{\text{O-H}}$. Nie jest przypadkiem, ażeby spadkowi temperatury rejestracji widm polikrystalów czystych izotopowo odmian analizowanych kwasów α,ω -dikarboksylowych nie towarzyszyła tak znaczna zmiana wartości stosunków intensywności gałęzi pasm, będących atrybutami spektralnymi wiązań wodorowych. Zbliżone zachowanie spektralne zaobserwować można w widmach próbek (KBr) kwasów monokarboksylowych o aromatycznym charakterze, które jakościowo można uznać za pośrednie względem wykazywanych przez asocjaty kwasu tereftalowego oraz nasyconych kwasów α,ω -dikarboksylowych.

Godnym podkreślenia pozostaje ponadto fakt słabej zależności kształtów struktur subtelnych widm izotopomerów h_6 oraz d_4 TA od składu izotopowego pierścieni aromatycznych ich cząsteczek. Innymi słowy, konfrontacja wskazanych widm nie pozwala stwierdzić obecności dodatkowych, intensywnych linii spektralnych.

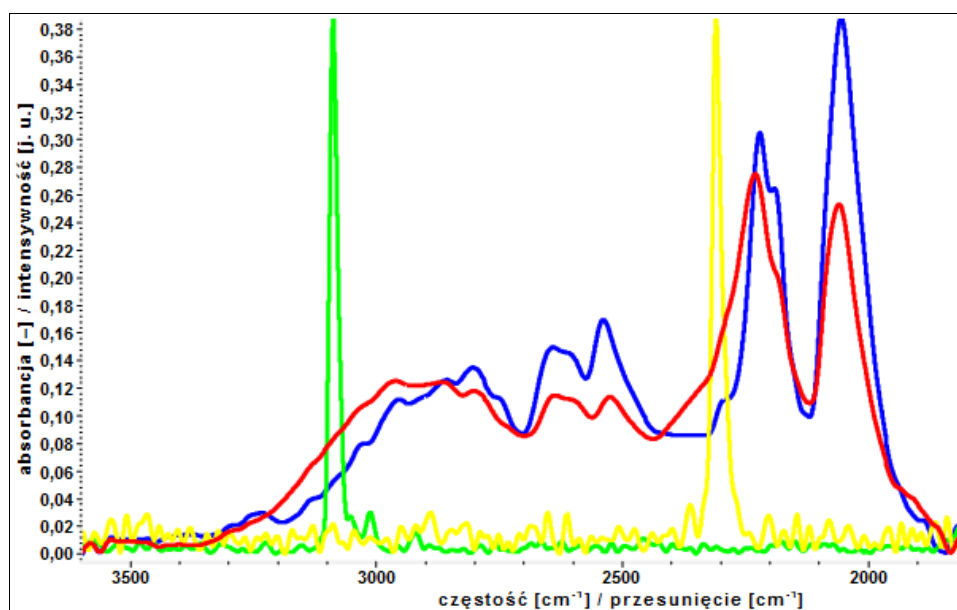
Reasumując, analiza pasm $\nu_{\text{O-H}}$ widm czystych izotopowo odmian kwasu tereftalowego stanowi podstawę do rozszerzenia postawionej hipotezy, dotyczącej wpływu na własności spektralne w zakresie spektralnym podczerwieni konstytucji asocjatów. Determinowanie owych własności przez strukturę elektronową zostało gruntownie poznane dla dużej grupy aromatycznych kwasów monokarboksylowych. Obserwowana zmienność kształtów konturów pasm $\nu_{\text{O-H}}$ każe przypuszczać, że procesy odpowiedzialne za generowanie widm w analizowanym obszarze energetycznym układów związanych wodorowo są bardzo złożone. Naturę ich pozwoli głębiej

poznać wpływ rozcieńczenia izotopowego H/D [125 – 130].

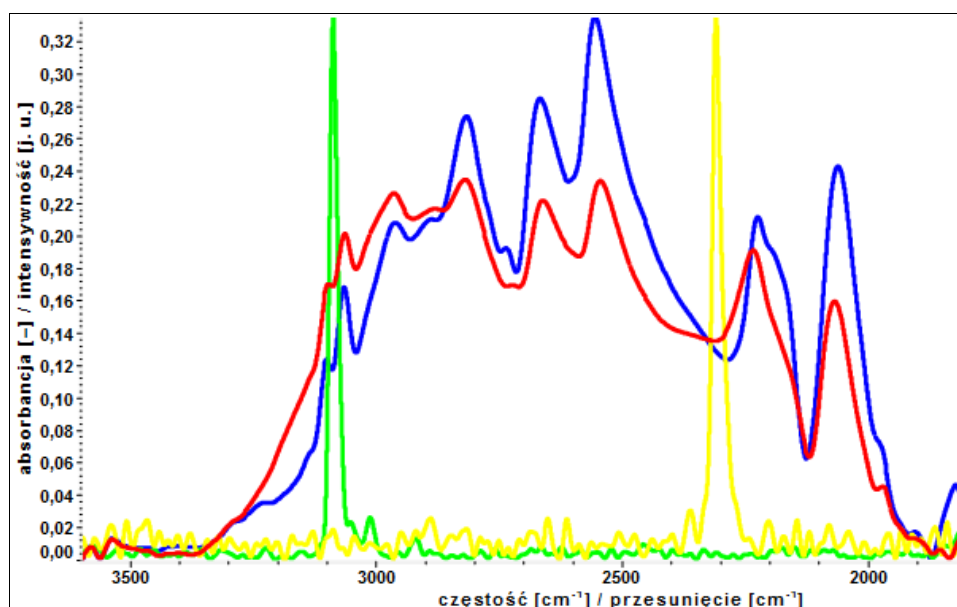
6.2.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D w widmach kryształów kwasu tereftalowego

Porównanie widm w zakresie podczerwieni polikrystalicznej próbki podstawowej odmiany izotopowej TA, h_6 (rys. 6.25), z zarejestrowanymi dla próbki poddanej wymianie izotopowej w obrębie wiązań wodorowych, d_2 (rys. 6.28), prowadzi do nieoczekiwanej konkluzji. Uwagę zwraca silnie ograniczona podatność asocjatów kwasu h_6 -tereftalowego na rozcieńczenie izotopowe H/D. Spektralnie ów fakt manifestuje się poprzez obecność umiarkowanie intensywnych, niewykształconych pasm ν_{O-D} widm próbki izotopomeru d_2 . Przedłożone widma w podczerwieni polikryształów d_2 -TA stanowią rezultat badań spektralnych próbki czystej izotopowo, poddanej reakcji izotopomeryzacji H/D w warunkach (5.2.1.1), zapewniających znaczny nadmiar D_2O .

Konfrontacja widm kwasu d_4 -tereftalowego (rys. 6.26) z otrzymanymi dla izotopomeru d_6 (rys. 6.27) pozwala wyciągnąć wniosek odmienny od postawionego na podstawie porównania widm odmian h_6 i d_2 . Efektem prowadzenia reakcji wymiany izotopowej H/D dla izotopomeru d_4 kwasu tereftalowego jako substratu jest otrzymanie preparatów odmiany d_6 , których protony wiązań wodorowych w znacznym stopniu podstawione zostały deuteronami (5.2.1.1).



Rys. 6.27. Zarejestrowane w zakresie spektralnym podczerwieni widma (ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 298 – czerwone; ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 77 – niebieskie) polikryształów kwasu d_6 -tereftalowego [$1,4-C_6D_4(COOD)_2$], o niskiej zawartości odmiany d_4 [$1,4-C_6D_4(COOH)_2$] ($W_{H/D} \approx 0,71$), wespół z widmami Ramana (ν_{C-H} , T [K] ≈ 298 – zielone; ν_{C-D} , T [K] ≈ 298 – żółte)



Rys. 6.28. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone; $\nu_{\text{C-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – żółte) polikryształów kwasu d_2 -tereftalowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOD})_2$]; bardzo niska wydajność izotopomeryzacji H/D implikuje obecność kryształów h_6 [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,40$)

Podsumowując, zachowanie spektralne w podczerwieni kryształów cząsteczkowych h_6 -TA nie odnajduje – w sferze efektów rozcieńczenia izotopowego H/D – odpowiednika pośród alifatycznych bądź aromatycznych kwasów mono- oraz dikarboksylowych. Przypadek izotopomeru d_4 dyskutowanego związku wykazuje natomiast zachowanie regularne. Należy zauważyć ponadto, iż rozcieńczenie izotopowe H/D asocjatów odmian h_6 i d_4 kwasu tereftalowego nie prowadzi do modyfikacji „szczątkowych” pasm $\nu_{\text{O-H}}$ [115 – 118, 125 – 130].

6.2.2.3. Efekty temperaturowe obserwowane w widmach kwasu tereftalowego

Skład izotopowy pierścieni aromatycznych izotopowo czystych odmian TA, h_6 (rys. 6.25) oraz d_4 (rys. 6.26), wydaje się nie wpływać na skalę efektów temperaturowych, charakteryzujących odpowiednie widma w zakresie podczerwieni polikrystalicznych próbek. Obniżeniu temperatury ich rejestracji towarzyszy pogłębienie dysproporcji pomiędzy gałęziami wysoko- oraz niskoenergetycznymi pasm $\nu_{\text{O-H}}$, co finalnie prowadzi do znacznej intensyfikacji obszarów długofalowych pasm.

Rozcieńczenie izotopowe H/D nie skutkuje osłabieniem skali obserwowanych efektów. Należy przeto zauważyć, czego dowód stanowią widma izotopomerów d_6 (rys. 6.27) i d_2 (rys. 6.28), że wydajność procesów izotopomeryzacji H/D nie stanowi czynnika, od którego zmienność

temperaturowa widm jest zależna [115 – 118, 125 – 130].

6.2.2.4. Nowo zidentyfikowane efekty spektralne

Anomalne zachowanie spektralne asocjatów kwasu h_6 -tereftalowego (rys. 6.25) każe – przez pryzmat efektów towarzyszących rozcieńczeniu izotopowemu H/D (rys. 6.28) – przypuszczać, iż źródłem jego musi być czynnik o naturze elektronowej. Argument ten, upatrujący jako przyczynę obserwowanych fenomenów sprzężenia wibronowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi, musi pozostać wsparty analizą efektów spektralnych w zakresach częstości drgań ν_{C-H} oraz ν_{C-D} [130].

6.2.3. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” angażujące wiązania wodorowe kryształów kwasu tereftalowego

Widma w zakresie podczerwieni polikrystalicznych próbek (KBr) czystych izotopowo odmian TA – h_6 (rys. 6.25) oraz d_4 (rys. 6.26) – wskazują jednoznacznie na pewien udział w mechanizmie ich generowania wariantu oddziaływań „ogon do głowy” typu Davydova. Podobieństwo widm wskazanych izotopomerów może wskazywać na fakt, iż oddziaływania ograniczone wyłącznie do centrosymetrycznych dimerów cyklicznych wiązań wodorowych, angażujące sprzężone anharmonicznie drgania wysoko- oraz niskoenergetyczne, mają marginalne znaczenie. W warunkach wysokotemperaturowych udział wariantu oddziaływań o charakterze dyspersyjnym pozostaje zaniedbywalny.

Wysoce anomalna skala efektów towarzyszących rozcieńczeniu izotopowemu deuteronomi wiązań wodorowych asocjatów kwasu h_6 -tereftalowego, nie odnajdująca w dotychczasowych badaniach kwasów mono- i dikarboksylowych swego odpowiednika, dowodzi konieczności rozszerzenia przyjętego mechanizmu generowania widm w zakresie spektralnym podczerwieni. Widma zarejestrowane dla próbek izotopomeru h_6 TA (rys. 6.25) oraz, w konsekwencji, odmiany d_2 (rys. 6.28) świadczą o bardzo niskiej podatności protonów wiązań wodorowych na wymianę izotopową H/D. Przyczynę obserwowanego fenomenu upatrywać należy w tendencji do utrzymywania atomów tego samego izotopu wodoru w obrębie pewnych fragmentów łańcuchów zasocjowanych cząsteczek. Kluczowe pozostaje pytanie o rozmiary owych fragmentów.

Porównanie widm próbek izotopomerów d_4 (rys. 6.26) oraz d_6 (rys. 6.27) TA, a następnie

skonfrontowanie ich z widmami wskazanymi w akapicie poprzednim, każe sądzić, że energetycznie korzystniejszym pozostaje wysycenie protonami nie tylko cykli mostków, ale i dalszych obszarów asocjatów. Dodatkowe potwierdzenie przedłożonej argumentacji przynosi analiza efektów temperaturowych [115 – 118, 125 – 130].

Źródło minimalizacji efektów temperaturowych widm próbek odmiany izotopowej d_2 kwasu tereftalowego stanowi najprawdopodobniej przerwanie ciągłości domen, zawierających cykle $(\text{COOD})_2$. Konsekwencją tego stanowiłoby zwiększenie populacji w bezpośrednim sąsiedztwie dimerów, których mostki zawierają wyłącznie protony lub deuterony. Przypadek ów charakterystyczny jest dla asocjatów odmian h_6 oraz d_2 kwasu bursztynowego. Rozcieńczenie izotopowe deuteronomi czystych izotopowo asocjatów wodorowych prowadzi do zmiany wariantu oddziaływań typu Davydova. Uprzywilejowanie oddziaływań typu „ogon do głowy” możliwe jest bowiem wyłącznie wówczas, gdy zespoły asocjujących molekuł stabilizowane są cyklami $(\text{COOH})_2$. Obecność orbitali π bezpośrednio sąsiadujących z wiązaniami wodorowymi manifestuje się szczególnie silnie w widmach w obszarze podczerwieni kwasu tereftalowego, które winny być jakościowo podobne do zarejestrowanych dla monokarboksylowych kwasów arylowych oraz aryloakrylowych. Ważnym argumentem potwierdzającym celowość rozszerzenia badań nad efektami izotopowymi H/D „dalekiego zasięgu” w wyznaczonym kierunku jest specyfika wybranych własności fizykochemicznych kwasu tereftalowego w stanie stałym: ekstremalnie wysoka wartość temperatury topnienia oraz praktycznie znikoma tendencja do przechodzenia do roztworów wodnych. Wartości te pośrednio świadczą o znacznej sile oddziaływań wodorowych w kryształach TA.

Stopień wymiany izotopowej H/D w przypadku wykorzystania kwasu h_6 -tereftalowego jako substratu jest praktycznie niezależny od ułamka molowego D_2O w roztworach reakcyjnych, w bardzo szerokim zakresie stężeń. Świadczy o tym znaczne podobieństwo widm w zakresie podczerwieni, zarejestrowanych w zakresach częstości pasm $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ dla polikrystalicznych preparatów izotopomerów h_6 i d_2 . Widma rozproszonych w pastylkach z KBr próbek polikrystalicznych kwasu d_2 -tereftalowego charakteryzują się obecnością w zakresie spektralnym drgań $\nu_{\text{O-D}}$ nieintensywnych, słabo wykształconych pasm. Fenomen ten, którego źródło początkowo przypisywano wyłącznie ograniczonej rozpuszczalności TA w środowiskach polarnych, nie odnajduje swoich odpowiedników wśród dotychczas badanych układów molekularnych, do których zalicza się alifatyczne oraz aromatyczne kwasy mono- i dikarboksylowe. Analogiczne, prowadzone równoległe, prace badawcze z kwasem d_4 -tereftalowym dowiodły wykazywania przez asocjaty izotopomeru silniejszej tendencji do wymiany protonów grup funkcyjnych.

W celu wytłumaczenia natury zaobserwowanych zjawisk, polegających na ograniczonej

tendencji kryształów kwasu tereftalowego (h_6) do wymiany protonów na deuterony w obrębie cykli $(\text{COOH})_2$, jak i – stanowiącej ewenement – zależności pomiędzy wydajnością reakcji izotopomeryzacji a składem izotopowym molekuł we fragmentach niezaangażowanych bezpośrednio w tworzenie cykli wiązań wodorowych, koniecznym wydaje się powiązać obserwowane fenomeny z dotychczas zidentyfikowanymi.

Pierwszym ze zjawisk jest podstawowy efekt „samoorganizacji” izotopowej H/D. Jednakże analiza „szczątkowych” pasm $\nu_{\text{O-H}}$, będących atrybutami spektralnymi drgań nierozcieńczonych izotopowo deuteronomi mostków wodorowych, ujawnia, iż obserwowane efekty nie polegają wyłącznie na nielosowym rozkładzie atomów danego izotopu wodoru, H lub D, w obrębie sąsiadujących wiązań wodorowych cykli.

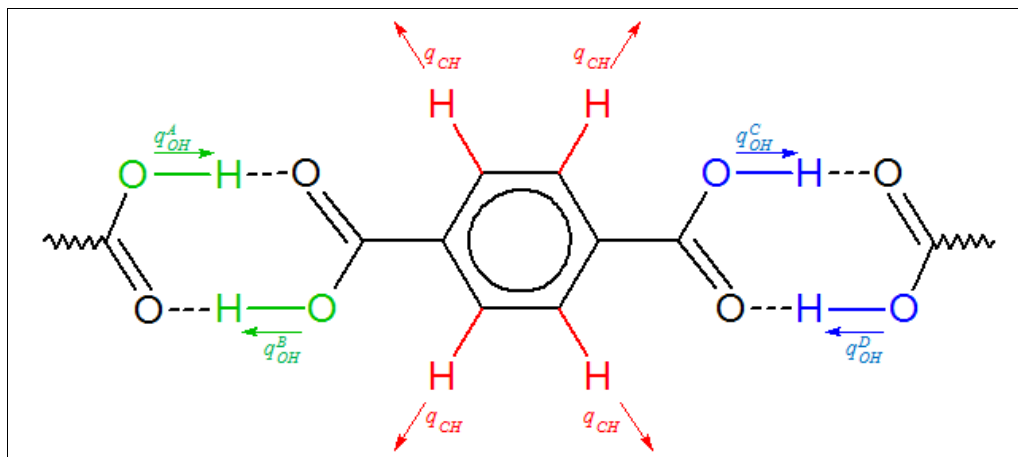
Konsekwencją bliskiego sąsiedztwa cykli $(\text{COOH})_2$ i rozległych centrów π -elektronowych jest, w przypadku wodorowo związanych cząsteczek aromatycznych kwasów dikarboksylowych, bardzo silne sprzężenie protonowych drgań rozciągających z ruchami elektronowymi. Można zatem sądzić, iż determinujący skład izotopowy dyskutowanej klasy asocjatów proces „samoorganizacji” izotopowej H/D obejmuje nie tylko oddziaływania pomiędzy wiązaniami pojedynczych cykli $(\text{COOH})_2$, ale przebiega na drodze sprzężenia „dalekiego zasięgu” pomiędzy cyklami. Pożądanym wydaje się być postawienie pytania o naturę dyskutowanych oddziaływań, a w szczególności o rzeczywistą rolę, jaką w ich realizacji odgrywają ugrupowania fenylenowe. W ten sposób mechanizm sprzężeń kooperatywnych łączyłby cechy typowe dla cyklicznych dimerów oraz łańcuchów wiązań wodorowych.

Punktem wyjścia do rozważań nad istotą obserwowanych efektów spektralnych jest przyjęcie założenia, iż zaproponowany mechanizm dynamicznych oddziaływań kooperatywnych, rządzący na poziomie pojedynczych cykli wiązań wodorowych procesem „samoorganizacji” izotopowej H/D, jest aktywny. Podstawą owej supozycji jest podobieństwo wykazywanych, w zakresach częstości pasm $\nu_{\text{O-H}}$ („szczątkowych”) i $\nu_{\text{O-D}}$, własności spektralnych w podczerwieni przez rozcieńczone izotopowo deuteronomi próbki alifatycznych oraz alifatyczno-aromatycznych kwasów mono- oraz dikarboksylowych, jak również kwasu tereftalowego. Dalsze rozważania stanowiąc zatem będą rozszerzenie stosowanego dotychczas modelu, niezbędnego do interpretacji konsekwencji zachodzenia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych.

6.2.4. Model dimeru podwójnego wiązań wodorowych kwasu tereftalowego

W proponowanym ujęciu jako modelowy układ wiązań wodorowych należy obrać zespół,

w skład którego wchodzi dwa cykle $(\text{COOH})_2$, odseparowane ugrupowaniem fenylowym. Układ taki określany jest mianem „dimeru podwójnego” („superdimeru pierwszego rzędu”). Strukturę, obecnego w sieciach kwasu tereftalowego, dimeru podwójnego wiązań wodorowych przedstawia rys. 6.29.



Rys. 6.29. Struktura modelowego dimeru podwójnego wiązań wodorowych kwasu tereftalowego

Można wykazać, że oddziaływania zachodzące w obrębie modelowego dimeru podwójnego wiązań wodorowych wolno analizować z założeniem różnego stopnia przybliżenia. Oznacza to, iż sprzężenie pomiędzy sąsiadującymi cyklami $(\text{COOH})_2$ można rozpatrywać zarówno w uproszczonym ujęciu, w którym obecność pierścienia fenylowego ograniczona jest wyłącznie do roli medium, umożliwiającego przepływ ładunku elektronowego, jak również w ujęciu rozszerzonym, którego istotą jest uwzględnienie zachodzących w jego obrębie drgań $\nu_{\text{C-H}}$ i $\nu_{\text{C-D}}$. Rozszerzenie takie prowadzi do konieczności wyróżnienia formalnej jednostki modelowej, którą stanowi „superdimer podwójny” („superdimer drugiego rzędu”).

Rozpatrywanie efektów izotopowych H/D „dalekiego zasięgu” w ujęciu drugiego rzędu przybliżenia należy ograniczyć wyłącznie do przypadku zachodzenia, w obrębie pojedynczych cykli $(\text{COOH})_2$ układu modelowego, pełnosymetrycznych drgań normalnych. Wibronowy operator Hamiltona podwójonego dimeru wiązań wodorowych, ograniczony do protonowych drgań pełnosymetrycznych, w każdym z pojedynczych dimerów, zapisać można jako

$$H_{DD}^{+} = H_{AB}^{+,0} + H_{CD}^{+,0} + \Delta H_{COUP}^{+} . \quad (6.1)$$

Dwa pierwsze człony prawej strony wyrażenia (6.1) to, ujmujące protonowe drgania pełnosymetryczne, wibronowe hamiltoniany izolowanych dimerów o wzajemnie niesprężonych

mostkach wodorowych. Wyraz ostatni opisuje sprzężenie pomiędzy dimerami cyklicznymi w modelowym układzie.

Operator (6.1) przedstawić można w poniższej postaci:

$$H_{DD}^+(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R, q_{OH}^{AB,+}, q_{OH}^{CD,+}, q_{CH}^S) = H_{AB}^{+,0}(q_e^{AB}, q_{OH}^{AB,+}) + H_{CD}^{+,0}(q_e^{CD}, q_{OH}^{CD,+}) + \Delta H_{COUP}^+(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R, q_{OH}^{AB,+}, q_{OH}^{CD,+}, q_{CH}^S) \quad (6.2)$$

Symbole $q_{OH}^{XY,+}$ oznaczają pełnosymetryczne współrzędne normalne dla protonowych drgań pełnosymetrycznych w obrębie pojedynczych dimerów, zbudowanych z wiązań wodorowych X i Y. Wskaźnik X przebiega odpowiednio po wiązaniach wodorowych A i B, natomiast Y – C oraz D. Współrzędne te definiowane są następująco:

$$q_{OH}^{AB,+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{OH}^A + q_{OH}^B) \quad (6.3)$$

$$q_{OH}^{CD,+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{OH}^C - q_{OH}^D) \quad (6.4)$$

$$q_{CH}^S = \frac{1}{2}(q_{CH}^2 + q_{CH}^3 + q_{CH}^5 + q_{CH}^6) \quad (6.5)$$

Górne wskaźniki członów prawej strony wyrażenia (6.5) oznaczają odpowiednie lokanty.

Ujęcie (6.2) ukazuje pełną zależność hamiltonianu od współrzędnych elektronowych i wibracyjnych. Czynniki te nie są związane z naturą samych cykli wiązań wodorowych. Wytlumaczenie dyskutowanego fenomenu musi zatem obejmować także oddziaływania wzajemne pomiędzy cyklami a pierścieniem fenylenowym. W przypadku złożonego układu dimerów, poszczególne mostki wodorowe w obrębie indywidualnych cykli oddziałują z wiązaniami sąsiedniego dimeru. Wpływ drgań protonowych na strukturę elektronową modelowego podwójnego dimeru wyraża poprawka, oddająca nieaddytywny charakter energii wiązań wodorowych w analizowanym układzie.

Współrzędne normalne drgań protonowych w modelowym dimerze podwójnym, wywodzące się z pełnosymetrycznych drgań w pojedynczych cyklach (COOH)₂, zdefiniowane są następująco:

$$q_{OH}^{++} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{OH}^{AB,+} + q_{OH}^{CD,+}) , \quad (6.6)$$

$$q_{OH}^{+-} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{OH}^{AB,+} - q_{OH}^{CD,+}) . \quad (6.7)$$

Współrzędna normalna, zdefiniowana wyrażeniem (6.6), przynależy do pełnosymetrycznej reprezentacji nieprzywiedlnej A_g , natomiast określona w (6.7) współrzędna opisuje niepełnosymetryczne drganie, należące do reprezentacji A_u . W dalszym ciągu rozważań rozpatrywane będą wyłącznie pełnosymetryczne drgania rozciągające wiązań C–H.

Wprowadzenie do hamiltonianu wibronowego (6.2) zdefiniowanych uprzednio współrzędnych normalnych prowadzi do wyrażenia

$$\begin{aligned} H_{DD}^+(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R, q_{OH}^{++}, q_{OH}^{+-}, q_{CH}^S) = & H_{DD}^{++}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_{OH}^{++}) + \\ & + H_{DD}^{+-}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_{OH}^{+-}) + \\ + \Delta H_{COUP}^{++}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R, q_{OH}^{++}, q_{CH}^S) + & \Delta H_{COUP}^{+-}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R, q_{OH}^{+-}, q_{CH}^S) \end{aligned} \quad (6.8)$$

Ujęcie wibronowego operatora Hamiltona w postaci (6.8) wnosi rozróżnienie udziału w ogólnym mechanizmie sprzężenia drgań pełnosymetrycznych (H_{DD}^{++}) i niepełnosymetrycznych (H_{DD}^{+-}). Konsekwentnie, tok rozumowania prowadzi do otrzymania, wyróżnionych regułami symetrii, członów opisujących sprzężenie (ΔH_{COUP}^{++} i ΔH_{COUP}^{+-}).

W ujęciu wibronowej teorii Herzberga-Tellera hamiltonian sprzężenia dany jest, w drugim rzędzie rachunku zaburzeń, jako

$$\begin{aligned} \Delta H_{COUP}^{++}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R, q_{OH}^{++}, q_{CH}^S) = & \Delta H_{COUP, SDD}^{0,++}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R) + \\ + \Delta H_{COUP, DD}^{++}(q_e^{AB}, q_e^{CD})q_{OH}^{++} + & \Delta H_{COUP, SDD}^{++}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R)q_{OH}^{++}q_{CH}^S \end{aligned} \quad (6.9)$$

oraz

$$\begin{aligned} \Delta H_{COUP}^{+-}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R, q_{OH}^{+-}, q_{CH}^S) = & \Delta H_{COUP, SDD}^{0,+-}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R) + \\ + \Delta H_{COUP, DD}^{+-}(q_e^{AB}, q_e^{CD})q_{OH}^{+-} + & \Delta H_{COUP, SDD}^{+-}(q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R)q_{OH}^{+-}q_{CH}^S \end{aligned} \quad (6.10)$$

Występujące w wyrażeniach (6.9) i (6.10) człony definiuje się jako odpowiednie pochodne cząstkowe, w stanach równowagi, opisujących zmiany poprawek oddziaływania pomiędzy cyklami

(COOH)₂ względem współrzędnych normalnych. Jest zatem:

$$\Delta H_{COUP,DD}^{++} = \left(\frac{\partial \Delta H_{COUP}^+}{\partial q_{OH}^{++}} \right)_0, \quad (6.11)$$

$$\Delta H_{COUP,DD}^{+-} = \left(\frac{\partial \Delta H_{COUP}^+}{\partial q_{OH}^{+-}} \right)_0, \quad (6.12)$$

$$\Delta H_{COUP,SDD}^{++} = \left(\frac{\partial^2 \Delta H_{COUP}^+}{\partial q_{OH}^{++} \partial q_{CH}^S} \right)_0, \quad (6.13)$$

$$\Delta H_{COUP,SDD}^{+-} = \left(\frac{\partial^2 \Delta H_{COUP}^+}{\partial q_{OH}^{+-} \partial q_{CH}^S} \right)_0. \quad (6.14)$$

Wyrażenia (6.12) i (6.14), z racji reguł symetrii, znikają, ponieważ związane ze współrzedną niepełnosymetryczną człony $\Delta H_{COUP,DD}^{+-}$ oraz $\Delta H_{COUP,SDD}^{+-}$ nie wnoszą wkładu do energii sprzężeń. Udział ich w dalszych rozważaniach zostanie pominięty.

Całka po współrzędnych elektronowych (w stanie podstawowym) operatora (6.2) jest tożsąca z czysto wibracyjnym hamiltonianem

$$h_{DD}^{VIB,+}(q_{OH}^{++}, q_{OH}^{+-}, q_{CH}^S) = h_{DD}^{VIB,++}(q_{OH}^{++}) + h_{DD}^{VIB,+}(q_{OH}^{+-}) + \\ + \Delta h_{COUP}^{VIB,+}(q_{OH}^{++}, q_{OH}^{+-}, q_{CH}^S) \quad (6.15)$$

gdzie

$$\Delta h_{COUP}^{VIB,+}(q_{OH}^{++}, q_{OH}^{+-}, q_{CH}^S) = \Delta h_{COUP}^{VIB,0,+} + \Delta S_0^{++} q_{OH}^{++} + \Delta S_0^{+-} q_{OH}^{+-} + \\ + \Delta S_1^{++} q_{OH}^{++} q_{CH}^S + \Delta S_1^{+-} q_{OH}^{+-} q_{CH}^S \quad (6.16)$$

Odpowiednie elementy macierzowe, występujące w (6.16), zdefiniowane są odpowiednio:

$$\Delta h_{COUP}^{VIB,0,+} = \langle \psi_0^{DD} | \Delta H_{COUP,DD}^{0,++} | \psi_0^{DD} \rangle_{q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R}, \quad (6.17)$$

$$\Delta S_0^{++} = \left\langle \psi_0^{DD} \left| \Delta H_{COUP, DD}^{++} \right| \psi_0^{DD} \right\rangle_{q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R}, \quad (6.18)$$

$$\Delta S_0^{+-} = \left\langle \psi_0^{DD} \left| \Delta H_{COUP, DD}^{+-} \right| \psi_0^{DD} \right\rangle_{q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R}, \quad (6.19)$$

$$\Delta S_1^{++} = \left\langle \psi_0^{DD} \left| \Delta H_{COUP, SDD}^{++} \right| \psi_0^{DD} \right\rangle_{q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R}, \quad (6.20)$$

$$\Delta S_1^{+-} = \left\langle \psi_0^{DD} \left| \Delta H_{COUP, SDD}^{+-} \right| \psi_0^{DD} \right\rangle_{q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R}. \quad (6.21)$$

Hamiltonian (6.15) opisuje zaburzone drgania protonowe w superdimerze, rozszerzonym o jawny udział w mechanizmie sprzężenia pierścienia fenylenowego. Stały człon (6.17), wnoszący udział do całkowitej energii układu modelowego wiązań wodorowych, jest niezależny od dynamiki sprzężonego układu, w szczególności od charakteru podstawienia izotopowego. Opisuje on zatem konwencjonalne, statyczne oddziaływania kooperatywne. Ponieważ anharmoniczność drgań ν_{O-H} , determinująca kształt krzywych energii potencjalnej, jest zależna od ich symetrii, wartości wyrażeń $\Delta S_0^{++} q_{OH}^{++}$ oraz $\Delta S_0^{+-} q_{OH}^{+-}$, uśrednione po protonowych współrzędnych oscylacyjnych, winny być – odpowiednio – różne od zera i równe zero. Rozpatrzyć należy dwa przypadki, jednakże w celu poznania natury efektów izotopowych H/D „dalekiego zasięgu” drugiego rzędu jedynie przypadek zgodnych w fazie protonowych drgań pełnosymetrycznych jest godny uwagi, gdyż daje on niezerowy przyczynek do energii kooperatywnych sprzężeń dynamicznych.

Wyrażenie na średnią wartość całkowitą energii układu modelowego dane jest jako

$$E_{DD} = E_{DD}^0 + E_{DD}^{DC} + E_{SDD}^{DC}. \quad (6.22)$$

Warunek (6.22) jest konsekwencją scałkowania operatora (6.15) względem współrzędnych, w stanie podstawowym, zdefiniowanych w (6.6) oraz (6.7).

Pierwszy składnik sumy wyrażenia (6.22) określa energię całkowitą układu statycznego. Jest zatem miarą statycznych oddziaływań kooperatywnych. Przeto

$$E_{DD}^0 = \left\langle \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \left| T_p(q_{OH}^{++}) + T_p(q_{OH}^{+-}) + \varepsilon_0(q_{OH}^{++}) + \varepsilon_0(q_{OH}^{+-}) \right| \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \right\rangle_{q_{OH}^{++}, q_{OH}^{+-}}. \quad (6.23)$$

Wyrazy T_p i ε_0 całki (6.23) oznaczają operatory, odpowiednio, energii kinetycznej oraz

potencjalnej protonów.

Dalsze człony wyrażenia (6.22) opisują energię, zachodzących „poprzez przestrzeń”, dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w obrębie superdimeru pierwszego rzędu (E_{DD}^{DC}), jak i drugiego rzędu, w którym dwa cykle $(\text{COOH})_2$ sprzężone są przez pierścień aromatyczny, przy czym uwzględnia się udział pełnosymetrycznych drgań wiązań C–H (E_{SDD}^{DC}). Wyrazy te definiuje się następująco:

$$E_{DD}^{DC} = \left\langle \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \left| \Delta S_0^{++} q_{OH}^{++} + \Delta S_0^{+-} q_{OH}^{+-} \right| \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \right\rangle_{q_{OH}^{++}, q_{OH}^{+-}} \quad (6.24)$$

oraz

$$E_{SDD}^{DC} = \left\langle \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \phi_{00}(q_{CH}^S) \left| \Delta S_1^{++} q_{OH}^{++} q_{CH}^S + \Delta S_1^{+-} q_{OH}^{+-} q_{CH}^S \right| \phi_{00}(q_{CH}^S) \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \right\rangle_{q_{OH}^{++}, q_{OH}^{+-}, q_{CH}^S} \quad (6.25)$$

Drugi człon prawej strony strony zależności (6.22) można formalnie traktować jako dwuskładnikową sumę:

$$E_{DD}^{DC} = E_{DD,1}^{DC} + E_{DD,2}^{DC} \quad , \quad (6.26)$$

gdzie

$$E_{DD,1}^{DC} = \Delta S_0^{++} \left\langle \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \left| q_{OH}^{++} \right| \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \right\rangle_{q_{OH}^{++}} \quad , \quad (6.27)$$

$$E_{DD,2}^{DC} = \Delta S_0^{+-} \left\langle \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \left| q_{OH}^{+-} \right| \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \right\rangle_{q_{OH}^{+-}} \quad . \quad (6.28)$$

Różną od zera wartość całki z operatora sprzężenia, występującą w wyrażeniu (6.27), zapewnia udział jedynie, silnie anharmonicznych, drgań $\nu_{\text{O-H}}$ (A_g) w obrębie cykli, jak również pełnosymetrycznych drgań $\nu_{\text{C-H}}$. Wyrażenie (6.28) zeruje się ze względu na symetryczny przebieg krzywej energii potencjalnej dla niepełnosymetrycznych, protonowych ruchów oscylacyjnych.

Iloczyn (6.27) ma sens dodatkowej energii dynamicznych oddziaływań kooperatywnych, wynikającej ze sprzężenia pomiędzy dimerami wiązań wodorowych, co prowadzi do wydłużenia wiązań O–H w obydwu cyklach $(\text{COOH})_2$ znaczniejszego niż oczekiwany. Stanowi to atrybut

silniejszych wiązań wodorowych niż obecnych w pojedynczych, izolowanych cyklach $(\text{COOH})_2$. Oddziaływanie to wzmacnia energię wiązań wodorowych w modelowym układzie, wpływając w konsekwencji na równowagę wymiany izotopowej H/D kryształów kwasu tereftalowego. Przy odpowiednio silnych oddziaływaniach tego typu, bezpośrednie sąsiedztwo cykli o odmiennym składzie izotopowym – $(\text{COOH})_2$ oraz $(\text{COOD})_2$ – staje się stosunkowo mało prawdopodobne ze względów termodynamicznych. Trwałe natomiast jest sąsiedztwo cykli homoizotopowych w obrębie rozważanej jednostki modelowej.

Dla przypadku superdimeru drugiego rzędu można, przez analogię do równości (6.26), zdefiniowaną w (6.25) poprawkę do wartości oczekiwanej energii całkowitej rozważać jako

$$E_{SDD}^{DC} = E_{SDD,1}^{DC} + E_{SDD,2}^{DC} , \quad (6.29)$$

gdzie

$$E_{SDD,1}^{DC} = \Delta S_1^{++} \left\langle \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \phi_{00}(q_{CH}^S) \middle| q_{OH}^{++} q_{CH}^S \middle| \phi_{00}(q_{CH}^S) \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \right\rangle_{q_{OH}^{++}, q_{CH}^S} , \quad (6.30)$$

$$E_{SDD,2}^{DC} = \Delta S_1^{+-} \left\langle \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \phi_{00}(q_{CH}^S) \middle| q_{OH}^{+-} q_{CH}^S \middle| \phi_{00}(q_{CH}^S) \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \right\rangle_{q_{OH}^{+-}, q_{CH}^S} . \quad (6.31)$$

Rozdzielenie zmiennych w całkach (6.30) i (6.31) daje:

$$E_{SDD,1}^{DC} = \Delta S_1^{++} \left\langle \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \middle| q_{OH}^{++} \middle| \phi_{00}(q_{OH}^{++}) \right\rangle_{q_{OH}^{++}} \left\langle \phi_{00}(q_{CH}^S) \middle| q_{CH}^S \middle| \phi_{00}(q_{CH}^S) \right\rangle_{q_{CH}^S} \quad (6.32)$$

oraz

$$E_{SDD,2}^{DC} = \Delta S_1^{+-} \left\langle \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \middle| q_{OH}^{+-} \middle| \phi_{00}(q_{OH}^{+-}) \right\rangle_{q_{OH}^{+-}} \left\langle \phi_{00}(q_{CH}^S) \middle| q_{CH}^S \middle| \phi_{00}(q_{CH}^S) \right\rangle_{q_{CH}^S} . \quad (6.33)$$

Wartość wyrażenia (6.32) jest różna od zera z racji anharmonizmu drgań $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{C-H}}$, głównie ze względu na asymetryczność krzywej energii potencjalnej drgań protonowych o pełnej symetrii, za co odpowiedzialny jest czynnik pierwszy. Drugi czynnik jest natomiast bardzo mały, jednak przy mieszaniu się obydwu drgań – o zbliżonych częstościach – obydwie czynniki w (6.32) mogą być wyraźnie różne od zera. Dzieje się to przy założeniu nowego układu współrzędnych normalnych dla drgań modelowego zespołu:

$$\tilde{q}_{OH}^{++} = c_1^I q_{OH}^{++} + c_2^I q_{CH}^S, \quad (6.34)$$

$$\tilde{q}_{OH}^{+-} = c_1^II q_{OH}^{+-} + c_2^II q_{CH}^S, \quad (6.35)$$

$$\tilde{q}_{CH}^S = c_1^{III} q_{OH}^{++} + c_2^{III} q_{CH}^S. \quad (6.36)$$

Współczynniki rozwinięcia w (6.33) – (6.36) pozostają zależne od różnicy częstości drgań wiązań O–H oraz C–H.

Redefiniowanie współrzędnych normalnych pociąga za sobą konieczność modyfikacji wyrażeń (6.32) i (6.33):

$$E_{SDD,1}^{DC} = \Delta \tilde{S}_1^{++} \left\langle \phi_{00}(\tilde{q}_{OH}^{++}) \left| \tilde{q}_{OH}^{++} \right| \phi_{00}(\tilde{q}_{OH}^{++}) \right\rangle_{\tilde{q}_{OH}^{++}} \left\langle \phi_{00}(\tilde{q}_{CH}^S) \left| \tilde{q}_{CH}^S \right| \phi_{00}(\tilde{q}_{CH}^S) \right\rangle_{\tilde{q}_{CH}^S}, \quad (6.37)$$

$$E_{SDD,2}^{DC} = \Delta \tilde{S}_1^{+-} \left\langle \phi_{00}(\tilde{q}_{OH}^{+-}) \left| \tilde{q}_{OH}^{+-} \right| \phi_{00}(\tilde{q}_{OH}^{+-}) \right\rangle_{\tilde{q}_{OH}^{+-}} \left\langle \phi_{00}(\tilde{q}_{CH}^S) \left| \tilde{q}_{CH}^S \right| \phi_{00}(\tilde{q}_{CH}^S) \right\rangle_{\tilde{q}_{CH}^S}. \quad (6.38)$$

Elementy macierzowe (6.37) i (6.38), analogiczne do określonych jako (6.20) oraz (6.21), definiuje się następująco:

$$\Delta \tilde{S}_1^{++} = \left\langle \psi_0^{DD} \left| \Delta \tilde{H}_{COUP,SDD}^{++} \right| \psi_0^{DD} \right\rangle_{q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R}, \quad (6.39)$$

$$\Delta \tilde{S}_1^{+-} = \left\langle \psi_0^{DD} \left| \Delta \tilde{H}_{COUP,SDD}^{+-} \right| \psi_0^{DD} \right\rangle_{q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R}. \quad (6.40)$$

Powyższe pociąga za sobą:

$$\Delta \tilde{H}_{COUP,SDD}^{++} = \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{H}_{COUP}^{++}}{\partial \tilde{q}_{OH}^{++} \partial \tilde{q}_{CH}^S} \right)_0, \quad (6.41)$$

$$\Delta \tilde{H}_{COUP,SDD}^{+-} = \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{H}_{COUP}^{+-}}{\partial \tilde{q}_{OH}^{+-} \partial \tilde{q}_{CH}^S} \right)_0, \quad (6.42)$$

$$\Delta \tilde{H}_{COUP}^{+} (q_e^{AB}, q_e^{CD}, q_e^R, \tilde{q}_{OH}^{AB,+}, \tilde{q}_{OH}^{CD,+}, \tilde{q}_{CH}^S) \quad (6.43)$$

Nowe współrzędne normalne, zdefiniowane przez wyrażenia (6.31) – (6.33), opisują drgania normalne układu molekularnego, związane z anharmonicznym sprzężaniem się „czystych”, to jest pseudoizolowanych, drgań q_{OH} oraz q_{CH} . Transformacja, w następstwie rotacji, pierwotnego układu współrzędnych normalnych analizowanej cząsteczki jakościowo przypomina – znany ze spektroskopii emisyjnej – efekt Dushynskiego.

Mechanizm sprzężenia wibronowego w obrębie modelowego dimeru podwójnego jest źródłem międzydimerowych, dynamicznych oddziaływań kooperatywnych wyższego rzędu, odpowiedzialnych za – angażujące pierścienie aromatyczne – procesy „samoorganizacji” izotopowej H/D dalekiego zasięgu, determinujące skrajnie anomalne zachowanie spektralne w zakresie podczerwieni kryształów TA.

Wyrażenia (6.30), (6.32) i (6.37) przypisują pewien dodatkowy efekt wiążący superdimer (drugiego rzędu) wiązań wodorowych, dzięki sprzężeniu drgań protonowych z pełnosymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań C–H. Skutkuje to dodatkowym, nieznacznym wydłużeniem wiązań O–H, co przekłada się na wzrost energii mostków wodorowych modelowego układu, w porównaniu z analogicznym efektem opisanym równaniem (6.27), na tle własności pojedynczego dimeru. Łatwo zauważyć, że wartości wyrażeń (6.30) – (6.37) pozostają niezerowe jedynie, gdy wyłącznie protony lub deuterony wysycają analizowany układ modelowy. Wyrażenia te tłumaczą zatem pośrednio – poprzez rozróżnienie trwałości układów, stabilizowanych dynamicznymi oddziaływaniami kooperatywnymi (w ramach przybliżeń pierwszego i drugiego rzędu) – różnice w efektywności procesów deuterowania w grupach karboksylowych asocjatów odmian h_6 i d_4 kwasu tereftalowego.

Z kolei wyrażenia (6.31) – (6.38) zerują się przez symetrię, głównie z powodu idealnie symetrycznej krzywej energii potencjalnej dla niepełnosymetrycznych drgań protonowych w analizowanym układzie. Z przeprowadzonego rozumowania wynika zatem, iż zachowanie stałości składu izotopowego (H/D) superdimeru jest czynnikiem dodatkowo stabilizującym wiązania wodorowe w układzie, a przez to w całej sieci krystalicznej kwasu tereftalowego. Realizacja dyskutowanego fenomenu spektralnego możliwa pozostaje dzięki sprzężeniu pełnosymetrycznych drgań ν_{O-H} , ν_{C-H} oraz ruchów elektronowych w obrębie zasocjowanego wodorowo układu modelowego [16 – 20, 38, 39, 58, 62, 100, 101, 129, 130, 196, 206, 208].

Zidentyfikowana zależność trwałości wiązań wodorowych asocjatów podstawowej odmiany izotopowej TA od ich składu izotopowego koreluje z wykazywaną przezeń wartością temperatury topnienia oraz słabą tendencją do przechodzenia do roztworów wodnych. Wartości odpowiednich wielkości zestawiono w tabeli 6.2 [282, 283].

Tabela 6.2. Temperatura topnienia oraz rozpuszczalność w H₂O odmiany izotopowej *h*₆ kwasu tereftalowego

Izotopomer	T_t [K]	t_t [°C]	x_m^{298} [–]
<i>h</i> ₆	698	425	$6,49 \cdot 10^{-5}$

6.2.5. Usystematyzowanie pojęć z zakresu efektów izotopowych H/D w widmach w zakresie podczerwieni wiązań wodorowych

Badania spektroskopowe w podczerwieni kryształów molekularnych różnych odmian izotopowych kwasu tereftalowego ujawniają nowy rodzaj efektów spektralnych, wynikających z zastąpienia protonów deuteronomi tak w obrębie mostków wodorowych, jak i niezaangażowanych w ich tworzenie fragmentów molekuł.

Paragraf niniejszy stanowi chronologiczne zestawienie kluczowych – w aspekcie rozwoju eksplorowanej tytułem niniejszej dysertacji dziedziny – zjawisk, wynikających z wymiany izotopowej H/D. Wyróżnić zatem można:

- **zespół podstawowych efektów izotopowych H/D**, manifestujących się poprzez obecność charakterystycznie przesuniętych ku obszarom długofalowym oraz zwężonych pasm ν_{X-D} , co interpretowane pozostaje jako konsekwencja różnicy mas atomowych rozpatrywanych izotopów wodoru;
- **efekty „samoorganizacji” izotopowej H/D**, stanowiące następstwo realizacji dynamicznych oddziaływań kooperatywnych, angażujących – w obrębie domen, w ramach łańcuchów pojedynczych – sąsiadujące mostki wodorowe pojedynczych, cyklicznych dimerów centrosymetrycznych, bądź wiązania wodorowe dwu odrębnych asocjatów łańcuchowych, konstytuujących kryształy molekularne;
- **efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”**, polegające na wpływie drgań ν_{C-H} lub ν_{C-D} odpowiednich wiązań, zlokalizowanych peryferyjnie względem mostków wodorowych asocjatów molekularnych, na własności spektralne pasm ν_{X-H} oraz ν_{X-D} ;
- **dynamiczne oddziaływania kooperatywne „bliskiego zasięgu”** o naturze wibronowej, manifestujące się, przede wszystkim, poprzez nielosowy rozkład protonów oraz deuterionów w ramach pojedynczych dimerów wiązań wodorowych domen łańcuchowych;
- **dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu”**, angażujące sąsiednie względem siebie dimery wiązań wodorowych kwasów dikarboksylowych;
 - **przybliżenie pierwszego rzędu** zakłada, iż skład izotopowy H/D analizowanego cyklu

wiązań wodorowych pozostaje determinowany wyłącznie przez cykl sąsiedni, to jest udział π -elektronów pierścienia fenylenowego do energii oddziaływań jest zanedbywany;

- **przybliżenie drugiego rzędu** pozwala ująć w opisie energii stabilizacji układu modelowego drgania ν_{C-H} (ν_{C-D}) w obrębie centrum π -elektronowego, sprzęgające się z drganiami ν_{O-H} (ν_{O-D}) wiązań wodorowych cyklicznych dimerów centrosymetrycznych.

6.2.6. Konsekwencje zaproponowanego modelu teoretycznego

Zaproponowany w paragrafie 6.2.3 model dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” stanowi narzędzie służące interpretacji anomalnych własności termodynamicznych oraz wysoce specyficznych efektów spektralnych w podczerwieni asocjatów wodorowych kwasu tereftalowego. W postulowanym ujęciu źródłem obserwowanych efektów są sprzężenia wiązań wodorowych, obecnych w sąsiadujących cyklach $(COOH)_2$, obejmujące ponadto oscylacje kowalencyjnych wiązań (C–H), niezaangażowanych w tworzenie mostków.

Wykazywanie przez asocjaty (h_6) analizowanego związku anomalnej, umiarkowanej silnej tendencji do wymiany izotopowej H/D w obrębie mostków wodorowych wynika ze znacznego wkładu energii oddziaływań „dalekiego zasięgu” do całkowitej energii sieci. Wielkość owego udziału w przypadku asocjatów TA wytłumaczyć należy obecnością podstawionych w pozycji *para* układów szkieletów, których strukturę elektronową opisać można specyficznymi strukturami mezomerycznymi pierścieni aromatycznych. Energia oddziaływań „dalekiego zasięgu” wyższego rzędu stanowi źródło dodatkowej stabilizacji sieci, czego makroskopową konsekwencję stanowi skrajnie wysoka wartość temperatury topnienia kryształów kwasu h_6 -tereftalowego. Ponadto, dyskutowane oddziaływania determinują ograniczoną podatność protonów cykli $(COOH)_2$ na wymianę izotopową H/D, co wpływa z kolei na efektywność procesów izotopomeryzacji H/D. Analiza efektów temperaturowych, koncentrująca się na charakterystyce rozkładu intensywności gałęzi pasm ν_{O-H} oraz ν_{O-D} , wzmacnia przedłożoną argumentację.

Zidentyfikowany fenomen ma dwojakie konsekwencje. Następstwem obecności protonów w obrębie pierścieni aromatycznych jest pasywność cykli $(COOH)_2$ na rozcieńczenie izotopowe H/D. Jej znaczne ograniczenie możliwe jest jednakże w przypadku, gdy izotopomeryzacji H/D poddawane są asocjaty, których pierścienie aromatyczne poddano wyczerpującemu deuterowaniu.

Kryształy kwasu h_6 -tereftalowego pozostają dodatkowo stabilne termodynamicznie dzięki

realizacji sprzężeń, angażujących pełnosymetryczne drgania ν_{O-H} sprzężonych dimerów $(COOH)_2$, jak i pełnosymetryczne drgania ν_{C-H} , zachodzące w obrębie pierścieni aromatycznych. W przypadku asocjatów kwasu d_4 -tereftalowego efektywne sprzężenie ruchów wibracyjnych nie jest możliwe, co stanowi naturalną konsekwencję znacznej różnicy częstości drgań ν_{O-H} i ν_{C-D} .

Efekty temperaturowe, obserwowane w widmach w obszarze podczerwieni próbek polikrystalicznych analizowanych odmian izotopowych TA, pozostają związane z wpływem ruchów elektronowych centrów aromatycznych na sprzężenia drgań protonowych wiązań wodorowych [115 – 118, 125 – 130].

W świetle zaproponowanej interpretacji zidentyfikowanych efektów wyjaśnić można ponadto własności fizykochemiczne oraz mechaniczne polimerów, otrzymanych na bazie kwasu tereftalowego lub jego derywatów.

Ważną grupę polimerów stanowią polimery liotropowe, do których zalicza się między innymi poliamidy aromatyczne (poliaramidy). Otrzymywane są one w reakcjach aromatycznych kwasów *para*-dikarboksylowych z *para*-diaminami. Jako przykładowy wyróżnić należy poli(tereftalano-1,4-fenylodiamid) [poli(*para*-fenylenotereftalanoamid)], będący produktem kondensacji benzeno-1,4-diaminy (*para*-fenylenodiaminy) i kwasu tereftalowego.

Grupy amidowe poliaramidów znajdują się w pozycji *trans* względem pierścieni aromatycznych, co uniemożliwia rotację wokół osi łańcucha. W efekcie powstaje usztywniona struktura prętowa. Pomiedzy łańcuchami tworzą się silne wiązania wodorowe, natomiast warstwy stabilizowane są siłami van der Waalsa.

Z poli(*para*-fenylenotereftalanoamidu) otrzymuje się kevlar. Włókna jego wykazują znaczną odporność na działanie wybranych związków chemicznych. Materiały kevlarowe charakteryzują się dużą wytrzymałością właściwą oraz wysoką temperaturą użytkowania. Z tej racji włókna te mają zastosowanie do wytwarzania lekkich konstrukcji w przemyśle lotniczym, okładzin trudno ścieralnych oraz odzieży kuloodpornej.

W reakcji polikondensacji tereftalanu dimetylu oraz etano-1,2-diolu (glikolu etylenowego) otrzymuje się produkt, będący jednym z najpowszechniej wykorzystywanych poliestrem. Poli(tereftalan etylenu), znany pod nazwami handlowymi „dakron” oraz „mylar”, stanowi surowiec lub półprodukt do produkcji, między innymi, bardzo wytrzymałych tkanin i opakowań. Odporność na rozciąganie wykonanych z tego tworzywa folii porównywalna jest z wytrzymałością stali.

Wskazane własności mechaniczne materiałów kevlarowych i dakronowych należy przypisać najpewniej zidentyfikowanym ostatnio oddziaływaniom dynamicznym kooperatywnym „dalekiego zasięgu”. Wytrzymałość owych tworzyw wynikać winna, obok istnienia międzyłańcuchowych wiązań wodorowych, z realizacji sprzężeń w obrębie pojedynczych łańcuchów.

W przeciwieństwie do tworzyw na bazie polikondensatów aromatycznych, wyróżnionych własności polimerów kondensacyjnych o charakterze alifatycznym nie można wytłumaczyć w oparciu o zaproponowany mechanizm dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”. Przykład stanowić może tworzywo, będące produktem reakcji kwasu adypinowego z heksano-1,6-diaminą (heksametylenodiaminą). Stabilność strukturalną nylonu 66 wyjaśnić można obecnością międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, powodujących asocjację dwu sąsiednich łańcuchów. Z racji tej polimer ten, jak też pozostałe nylony, charakteryzuje się odpornością na ścieranie oraz zrywanie, przez co odnalazł zastosowanie jako surowiec do produkcji części ruchomych oraz włókien. Nieobecność centrów aromatycznych uniemożliwia jednakże dodatkową stabilizację poprzez realizację sprzężeń dynamicznych „dalekiego zasięgu”, charakterystycznych dla kryształów molekularnych kwasu tereftalowego oraz jego pochodnych [55, 56, 285, 288].

6.3. Kwasy ftalowy oraz izoftalowy

Anomalne własności spektralne w zakresie podczerwieni kryształów kwasu tereftalowego, związane ze strukturą elektronową zasocjowanych cząsteczek, nakazują rozszerzyć pole przedsięwziętych prac. Wybór do badań izomerycznych kwasów dikarboksylowych o charakterze aromatycznym, w tym ich pochodnych deuterowych, podyktowany jest koniecznością poznania wpływu modyfikacji struktury elektronowej na własności spektralne ich wodorowo związanych cząsteczek, będącej następstwem odmiennego podstawienia centrów aromatycznych. Prowadzenie badań spektroskopowych, obejmujących analizy efektów związanych z modyfikacją składu izotopowego w funkcji temperatury, stanowi – pomimo obserwowanego postępu eksplorowanej dziedziny – *novum*. Dotychczas prowadzone studia, poświęcone rozważanej problematyce, w tym relacji pomiędzy budową a własnościami spektralnymi w podczerwieni modelowych, aromatycznych kwasów dikarboksylowych, nie pozwalają odnaleźć odpowiedzi na przyczyny obserwowanych fenomenów nie tylko natury spektroskopowej, ale i fizykochemicznej.

Wyniki dokumentujące badania spektroskopowe kwasu bursztynowego ujawniają słaby udział w ogólnym mechanizmie oddziaływań sprzężeń, obejmujących sąsiadujące cykle wiązań wodorowych. Ich realizacja indykowana może być na drodze analiz widm niskotemperaturowych widm spolaryzowanych monokryształów czystych izotopowo odmian, których długofalowe gałęzie pasm ν_{O-H} wykazują anomalną intensyfikację. Rozcieńczenie izotopowe deuteronami wiązań wodorowych oddziaływania te niweluje.

Aromatyczny charakter łańcuchów węglowych implikuje wzmocnienie zidentyfikowanych oddziaływań. Podstawienie izotopowe H/D w jego obrębie ujawnia z kolei złożoność sprzężeń „dalekiego zasięgu”, w które zaangażowane są wiązania odseparowane od cykli (COOH)₂.

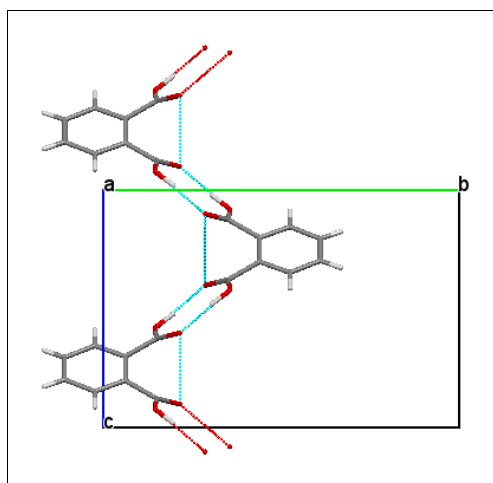
Znaczne osiągnięcia ostatnich badań implikują włączenie w nie dwu pozostałych, izomerycznych kwasów benzenodikarboksylowych. Wykorzystane zostały cztery izotopomery kwasu ftalowego (PA): *h*₆ [1,2-C₆H₄(COOH)₂], *d*₆ [1,2-C₆D₄(COOD)₂], *d*₂ [1,2-C₆H₄(COOD)₂], jak również *d*₄ [1,2-C₆D₄(COOH)₂] (wzory IX – XII tabeli 5.1). Analizy spektroskopowe powzięte zostały także dla dwu odmian izotopowych kwasu izoftalowego (IA): *h*₆ [1,3-C₆H₄(COOH)₂] oraz *d*₂ [1,3-C₆H₄(COOD)₂] (wzory XIII i XIV tabeli 5.1) [130].

6.3.1. Struktury kryształów kwasów ftalowego oraz izoftalowego

6.3.1.1. Izotopomery *h*₆ [x-C₆H₄(COOH)₂ (x: 1,2; 1,3)]

Cząsteczki kwasu *h*₆-ftalowego tworzą kryształy przynależne do jednej odmiany polimorficznej [215, 233 – 236].

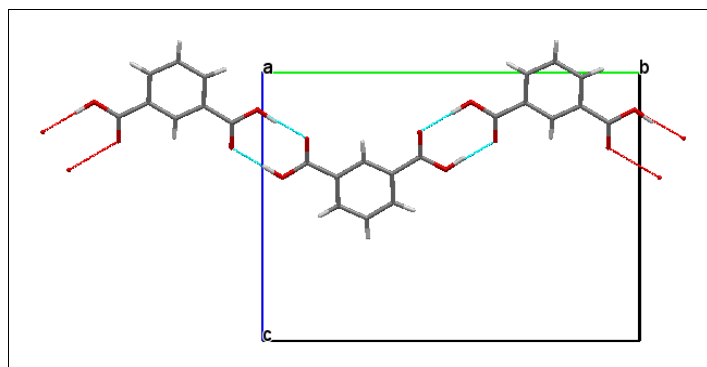
Komórki elementarne (C2/*c*) kryształów analizowanego związku opisują następujące parametry: *a* [Å] = 5,0058(8); *b* [Å] = 14,208(3); *c* [Å] = 9,5383(17); β [°] = 94,341(5); *Z* = 4. Cząsteczki kwasu *h*₆-ftalowego tworzą, stabilizowane cyklami wiązań wodorowych, łańcuchy, zorientowane w płaszczyźnie *ac*. Rzut reprezentatywnej komórki elementarnej kryształów kwasu ftalowego (izotopomeru *h*₆) ilustruje rys. 6.30 [215].



Rys. 6.30. Rzut komórki elementarnej kryształów kwasu *h*₆-ftalowego [1,2-C₆H₄(COOH)₂] równoległe do osi *a*

W literaturze poświęconej badaniom rentgenograficznym asocjatom kwasu h_6 -izoftalowego brak jest doniesień o zmienności polimorficznej tworzonych przezeń kryształów [216, 237].

Komórki elementarne reprezentatywnych monokryształów dyskutowanego izotopomeru kwasu izoftalowego, przynależnych do układu jednoskośnego ($P2_1/c$), opisują przedłożone parametry geometryczne: a [Å] = 3,758(2); b [Å] = 16,364(6); c [Å] = 11,703(4); β [°] = 90,30(3); $Z = 4$. Stabilizowane cyklami wiązań wodorowych asocjaty łańcuchowe kwasu h_6 -izoftalowego zorientowane są wzdłuż kierunku [010]. Rzut komórki elementarnej kryształów kwasu izoftalowego (izotopomeru h_6) ilustruje rys. 6.31 [216].

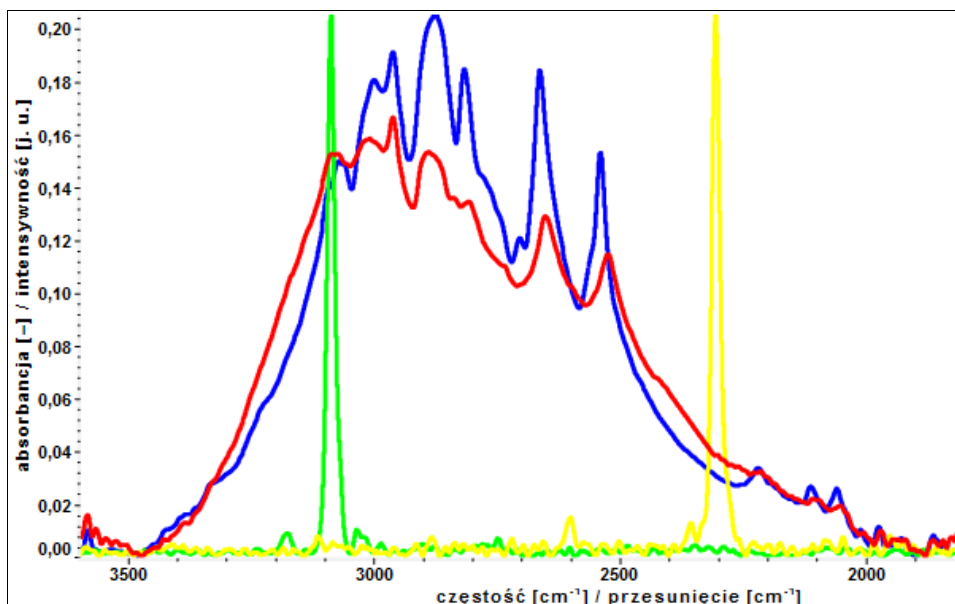


Rys. 6.31. Projekcja sieci krystalicznej kwasu h_6 -izoftalowego [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$] prostopadłe do płaszczyzny bc

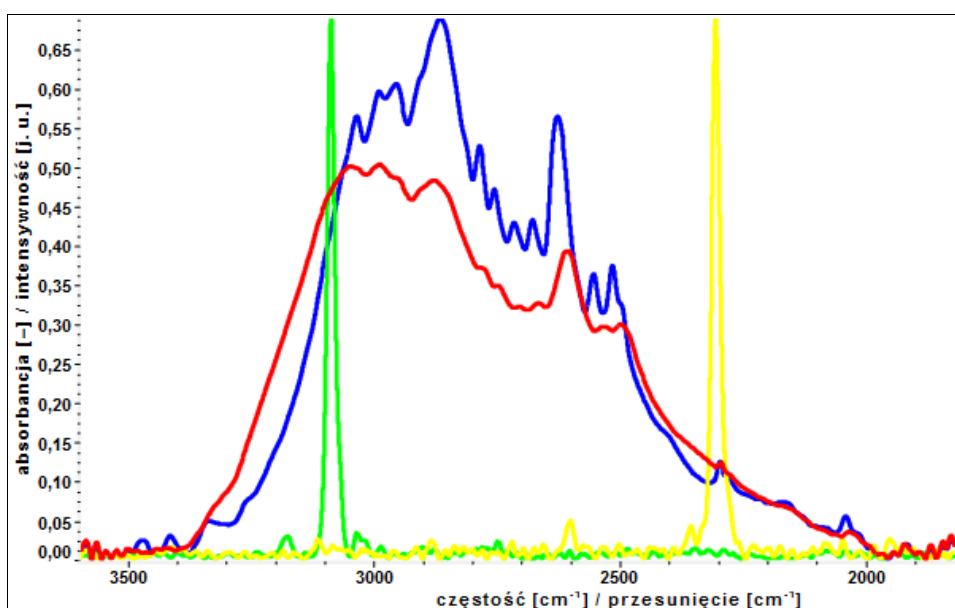
6.3.2. Wyniki badań spektralnych kwasów ftalowego oraz izoftalowego

6.3.2.1. Analiza pasm $\nu_{\text{O-H}}$

Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$) otrzymane dla próbek (KBr) izotopomerów h_6 (rys. 6.32) oraz d_4 (rys. 6.33) kwasu ftalowego wykazują pewną, specyficzną dla aromatycznych kwasów karboksylowych, prawidłowość. Dotyczy ona zachowania, wraz ze spadkiem temperatury ich rejestracji, wartości stosunków intensywności gałęzi krótko- do długofalowych pasm $\nu_{\text{O-H}}$. Pozostają jakościowo w ścisłej zgodności z otrzymanymi dla próbek polikrystalicznych kwasów alifatyczno-aromatycznych lub alifatycznych, tworzących izolowane dimery wiązań wodorowych oraz ich łańcuchowe zespoły. Reprezentatywnymi klasami związków pozostają, odpowiednio, monokarboksylowe kwasy arylokarboksylowe, których grupy funkcyjne pozostają odseparowane od rdzeni aromatycznych, jak i homologiczne kwasy α,ω -dikarboksylowe: bursztynowy, glutarowy, adypinowy i pimelinowy [115 – 118, 125 – 130].

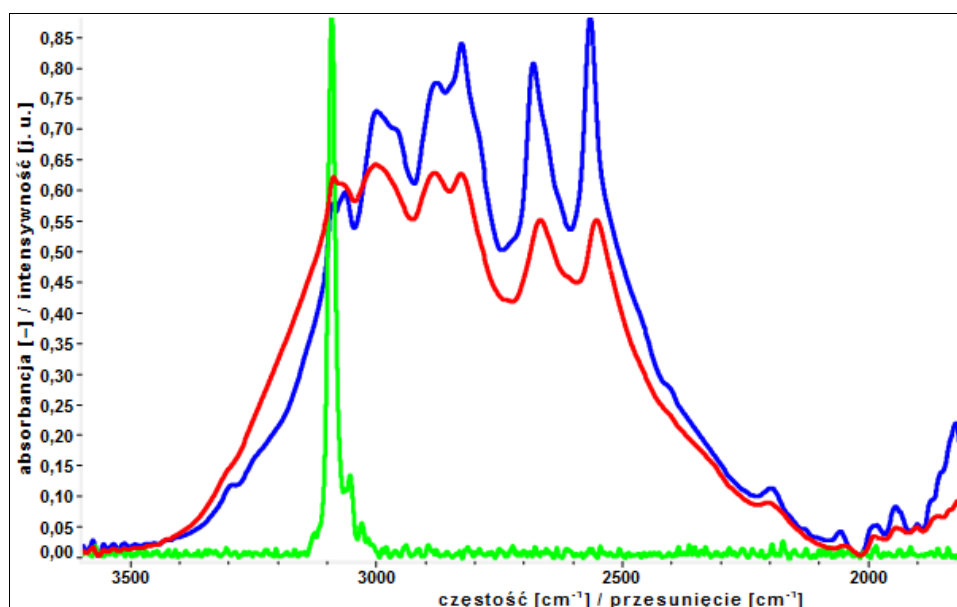


Rys. 6.32. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie), wraz z widmami Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone; $\nu_{\text{C-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – żółte), polikryształów kwasu h_6 -ftalowego [$1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$]



Rys. 6.33. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz rozproszenia ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone; $\nu_{\text{C-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – żółte) polikryształów kwasu d_4 -ftalowego [$1,2\text{-C}_6\text{D}_4(\text{COOH})_2$]

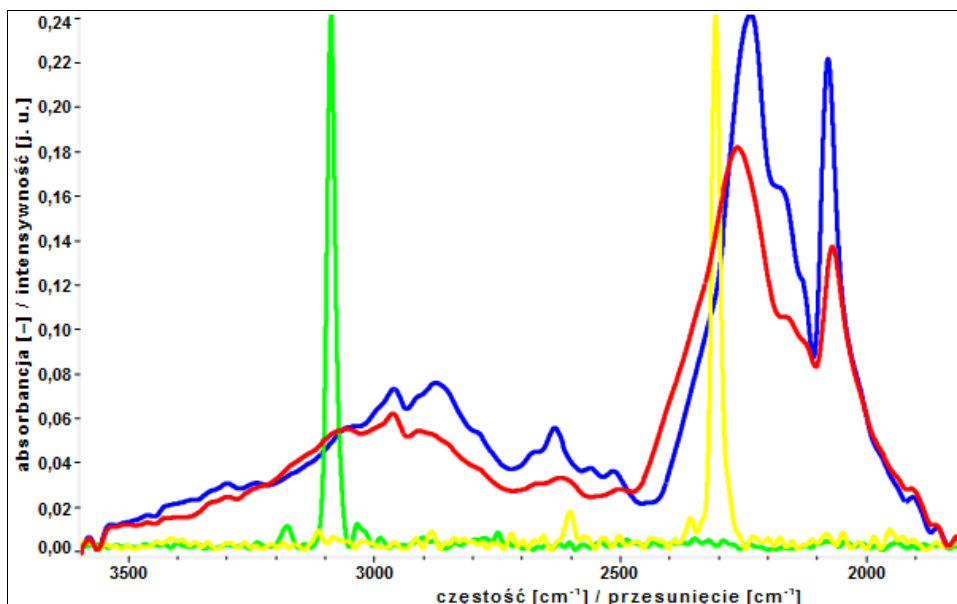
Analiza własności spektralnych w obszarze spektralnym podczerwieni polikryształów kwasu h_6 -izoftalowego (rys. 6.34) pozwala zauważyć, że wartość stosunku intensywności integralnych gałęzi wysoko- oraz niskoenergetycznej pasm $\nu_{\text{O-H}}$ widma zarejestrowanego w temperaturze pokojowej jest bliski jedności. Spadkowi temperatury towarzyszy odejście od tej prawidłowości [125, 127, 128, 130].



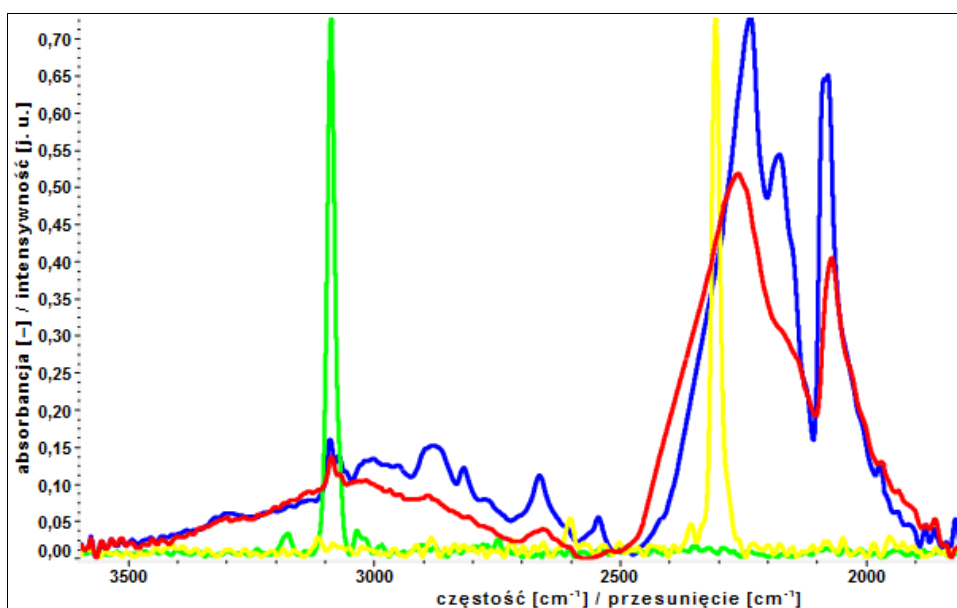
Rys. 6.34. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) polikrystalicznej próbki kwasu h_6 -izoftalowego [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$], zestawione z widmem Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone)

6.3.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D kryształów kwasów ftalowego oraz izoftalowego

Widma ($\nu_{\text{O-H}}$ oraz $\nu_{\text{O-D}}$) próbek polikrystalicznych rozcieńczonych izotopowo deuteronami odmian PA – d_6 (rys. 6.35) i d_2 (rys. 6.36) – charakteryzują się podobieństwem względem widm odpowiednich próbek czystych izotopowo: h_6 (rys. 6.32) oraz d_4 (rys. 6.33). Dotyczy to, obok niezmienności skali efektów temperaturowych, zachowania dwugałęziowej struktury widm. Należy podkreślić, iż analiza „szczątkowych” pasm $\nu_{\text{O-H}}$ widm odmian d_2 i d_6 kwasu ftalowego wydaje się być utrudniona, z racji wykazywania przez czyste izotopowo odmiany badanego związku bardzo silnej tendencji do wymiany protonów grup funkcyjnych na deuterony.



Rys. 6.35. Zarejestrowane dla polikryształów kwasu d_6 -ftalowego $[1,2-C_6D_4(COOD)_2]$, o pożądanym stężeniu izotopomeru d_4 $[1,2-C_6D_4(COOH)_2]$ ($W_{H/D} \approx 0,80$), widma w zakresie podczerwieni (ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 298 – czerwone; ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 77 – niebieskie) oraz ramanowskie (ν_{C-H} , T [K] ≈ 298 – zielone; ν_{C-D} , T [K] ≈ 298 – żółte)

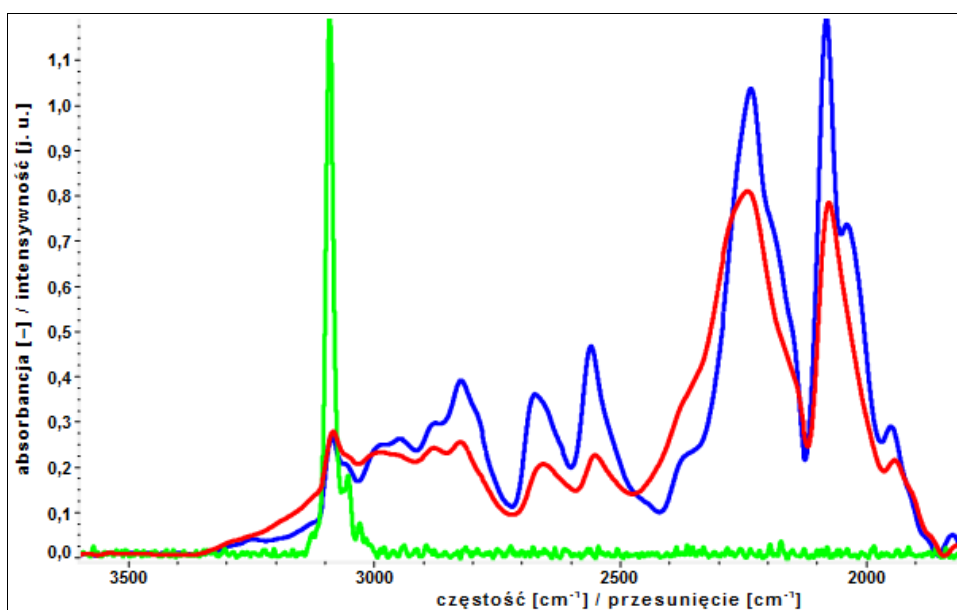


Rys. 6.36. Widma w podczerwieni (ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 298 – czerwone; ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 77 – niebieskie) oraz Ramana (ν_{C-H} , T [K] ≈ 298 – zielone; ν_{C-D} , T [K] ≈ 298 – żółte) polikryształów kwasu d_2 -ftalowego $[1,2-C_6H_4(COOD)_2]$, nieznacznie domieszkowanych kryształami odmiany h_6 $[1,2-C_6H_4(COOH)_2]$ ($W_{H/D} \approx 0,89$)

Godną zaakcentowania pozostaje zależność pomiędzy składem izotopowym niezaangażowanych bezpośrednio w tworzenie wiązań wodorowych obszarów molekuł PA a wydajnością procesów izotopomeryzacji H/D. Wyczerpujące podstawienie protonami bądź deuteronami pierścieni aromatycznych analizowanego związku nie wywiera wpływu na

efektywność rozcieńczenia izotopowego H/D.

Widmo próbki polikrystalicznej izotopomeru h_6 kwasu izoftalowego (rys. 6.34) pod wieloma względami przypomina otrzymane dla próbki (KBr) kwasu d_2 -izoftalowego (rys. 6.37). Zaznacza się ów fakt przede wszystkim poprzez zachowanie skali efektów temperaturowych. Analiza „szczątkowych” pasm ν_{O-H} prowadzi do wniosku, iż podstawienie protonów deuteronami w obrębie zasocjowanych grup funkcyjnych nie wpływa w sposób znaczący na ich odmienną ewolucję temperaturową. Należy ponadto zwrócić uwagę na fakt obniżonej, jedynie w stopniu nieznacznym, tendencji asocjatów wodorowych h_6 -IA do wymiany izotopowej H/D. Odróżnia on asocjaty analizowanej odmiany od kryształów izotopomeru d_4 -PA [130].



Rys. 6.37. Otrzymane w podczerwieni widma (ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] \approx 298 – czerwone; ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] \approx 77 – niebieskie) próbki (KBr) kwasu d_2 -izoftalowego $[1,3-C_6H_4(COOD)_2]$, charakteryzującej się umiarkowanie wysoką zawartością asocjatów izotopomeru h_6 $[1,3-C_6H_4(COOH)_2]$ ($W_{H/D} \approx 0,82$), skonfrontowane z odpowiednim widmem ramanowskim (ν_{C-H} , T [K] \approx 298 – zielone)

6.3.2.3. Efekty temperaturowe obserwowane w widmach kwasów ftalowego i izoftalowego

Własności spektralne w zakresie podczerwieni izotopomerów h_6 oraz d_4 kwasu ftalowego pozostają regularne w aspekcie efektów temperaturowych. Wysokotemperaturowe widma polikrystalicznych próbek odmian PA, h_6 (rys. 6.32) i d_4 (rys. 6.33), charakteryzują się obecnością intensywniejszych – w porównaniu do regionówiskoenergetycznych – gałęzi krótkofalowych pasm ν_{O-H} . Obniżeniu temperatury rejestracji widm analizowanych odmian izotopowo czystych nie

towarzyszy odwrócenie wskazanej prawidłowości. Obserwowana w zakresie częstości pasm „szczątkowych” $\nu_{\text{O-H}}$ skala efektów temperaturowych pozostaje zachowana. Do wniosku tego prowadzi analiza widm izotopomerów d_6 (rys. 6.35) i d_2 (rys. 6.36) dyskutowanego związku. Ewolucja temperaturowa pasm $\nu_{\text{O-D}}$ przytoczonych widm również przebiega regularnie. Rozważane efekty spektralne w obszarze falowym podczerwieni pozostają analogiczne względem charakteryzujących widma alifatycznych i arylooctowych kwasów mono- oraz dikarboksylowych [115 – 118, 125 – 130].

Porównanie widm w podczerwieni (KBr) d_2 -IA z otrzymanymi dla odmiany h_6 pozwala zauważyć nieregularne zachowanie spektralne gałęzi pasm $\nu_{\text{O-D}}$, stanowiących atrybuty przejść do wibracyjnych stanów wzbudzonych, które w ujęciu klasycznym uważane są za wzbronione na mocy reguł symetrii dla układów centrosymetrycznych dimerów cyklicznych mostków wodorowych. Efekt ten można zaobserwować także w zakresie „szczątkowych” pasm $\nu_{\text{O-H}}$ [130].

6.3.2.4. Niekonwencjonalne efekty spektralne wiązań wodorowych

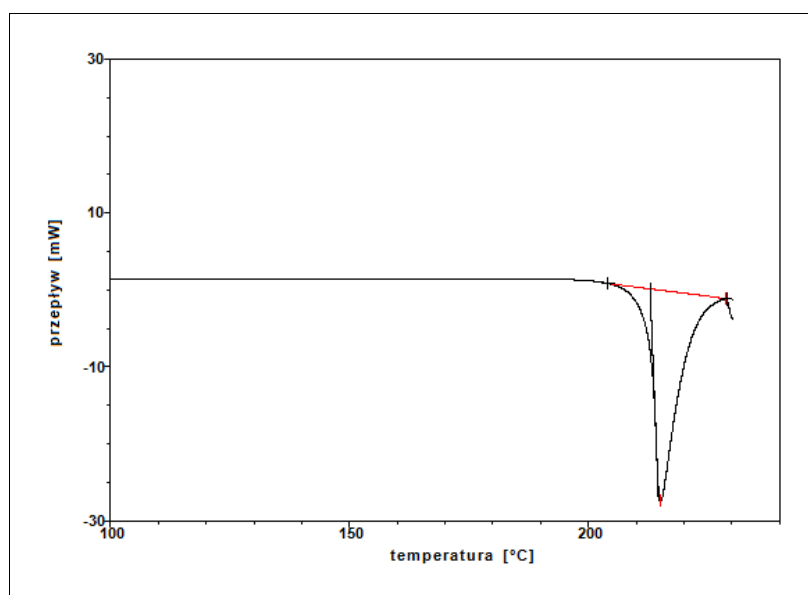
Podstawienie izotopowe H/D w obrębie pierścieni aromatycznych asocjatów czystych izotopowo odmian PA wywiera marginalny wpływ na własności spektralne w zakresie podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$). Wniosek ten jest następstwem porównania widm próbek polikrystalicznych izotopomerów h_6 (rys. 6.32) oraz d_4 (rys. 6.33). Ponadto, podstawienie protonów wiązań wodorowych deuteronami nie wywiera znacznego wpływu na rozpatrywane własności spektralne, o czym świadczy podobieństwo widm próbek polikrystalicznych izotopomerów d_6 (rys. 6.35) i d_2 (rys. 6.36) kwasu fталowego. Rozcieńczenie izotopowe H/D przebiega w przypadku analizowanego związku z wydajnością wyższą niż dla kwasu tereftalowego. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” pozostają zatem dalece bardziej słabsze [130].

6.3.3. Rezultaty analiz kalorymetrycznych

6.3.3.1. Izotopomer h_6 [1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$]

Analiza przeprowadzonych dla próbki polikrystalicznej kwasu h_6 -fталowego badań kalorymetrycznych (rys. 6.38) wskazuje jednoznacznie, iż tworzone przezeń kryształy molekularne nie ulegają w analizowanym zakresie temperatur rozkładowi, sublimacji czy też przejściom

fazowym.

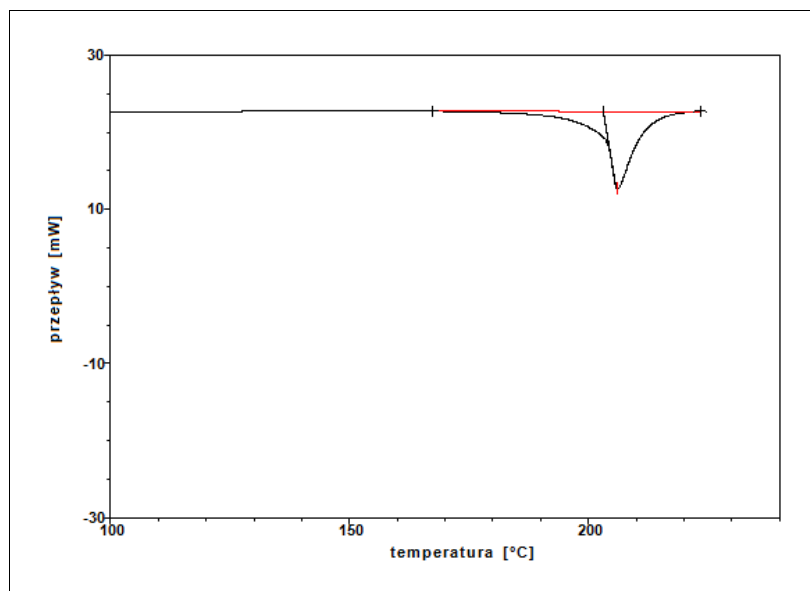


Rys. 6.38. Wynik pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej próbki kwasu h_6 -ftalowego [$1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$]

Wyznaczenie wartości temperatury topnienia ($T [\text{K}] = 488,67$) próbki kwasu h_6 -ftalowego, pochodzącej z partii związku wykorzystanej do badań spektroskopowych w zakresie podczerwieni, stanowi ważny argument w interpretacji widm. Pozwala ona, niezależnie od badań głównych, wnioskować o sile wiązań wodorowych, konstytuujących analizowane asocjaty [130].

6.3.3.2. Izotopomer d_4 [$1,2\text{-C}_6\text{D}_4(\text{COOH})_2$]

Zaprezentowany na rys. 6.39 termogram, otrzymany dla próbki polikrystalicznej odmiany d_4 kwasu ftalowego, pozwala – podobnie w przypadku izotopomeru h_6 (6.3.3.1) – wnioskować o wykazywaniu przez analizowany związek pożądanych własności termodynamicznych.



Rys. 6.39. Termogram różnicowej kalorymetrii skaningowej polikryształów kwasu d_4 -ftalowego [$1,2-C_6D_4(COOH)_2$]

Możność wyznaczenia wartości temperatury topnienia (T [K] = 479,65) próbki analizowanego związku wydaje się szczególnie ważna, ponieważ brak doniesień w literaturze przedmiotu stanowi poważną przeszkodę w realizacji powziętego wątku badawczego [130].

6.3.4. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” w kryształach kwasów ftalowego oraz izoftalowego

Analiza widm wysoko- oraz niskotemperaturowych izotopomerów h_6 i d_4 kwasu ftalowego każe przypuszczać, iż oddziaływania pomiędzy mostkami wodorowymi pojedynczych cykli mają w znacznym stopniu charakter dyspersyjny. Realizacja ich nie wiąże się bowiem z efektywnym generowaniem prądu elektronowego w cyklach $(COOH)_2$, co manifestować miałyby się poprzez anomalny rozkład intensywności gałęzi pasm ν_{O-H} , obserwowany przede wszystkim w trakcie rejestracji widm niskotemperaturowych. Własności spektralne odmian czystych izotopowo PA w aspekcie efektów temperaturowych przyrównać można zatem do charakteryzujących widma układów niearomatycznych.

Widma izotopomerów h_6 (rys. 6.32) oraz d_4 (rys. 6.33) kwasu ftalowego wskazują, iż czynnik strukturalny silnie różnicuje własności spektralne konfrontowanych kwasów benzenodikarboksylowych. Oddziaływania pomiędzy wiązaniami wodorowymi pozostają najpewniej ograniczone do samych cykli $(COOH)_2$, czego potwierdzeniem jest niemożność wykazania wpływu oscylacji wiązań C–D na własności spektralne łańcuchów stabilizowanych

cyklami (COOH)₂. Innymi słowy, zastąpienie protonów pierścieni aromatycznych deuteronami nie determinuje rozkładu cykli (COOH)₂ i (COOD)₂ w obrębie łańcuchów zasocjowanych molekuł. Zachowanie spektralne w analizowanym aspekcie jest zatem odmienne względem wykazywanego przez kryształy cząsteczkowe odpowiednich izotopomerów kwasu tereftalowego [129, 130].

Widma w podczerwieni kwasu *h*₆-izoftalowego (rys. 6.34) wskazują na bardzo umiarkowany udział wariantu „ogon do głowy” oddziaływań typu Davydova. Dotyczy to szczególnie widma wysokotemperaturowego. Ponieważ udział wskazanego typu oddziaływań jest silnie zależny od temperatury, porównanie widm zarejestrowanych w temperaturze pokojowej dla próbki (KBr) *h*₆-IA z otrzymanym dla odpowiedniej próbki *h*₆-PA każe przypuszczać, że zmiana orientacji podstawienia pierścieni aromatycznych prowadzi do znacznych modyfikacji własności elektronowych dyskutowanych asocjatów.

Wpływ rozcieńczenia izotopowego H/D na ewolucję temperaturową widm izotopomerów *d*₂ oraz *d*₆ kwasu ftalowego jest nieznaczny, zatem proces ten praktycznie nie wpływa na zasięg oddziaływań pomiędzy cyklami wiązań wodorowych. Wynika z tego, że udział mechanizmu wibronowego generowania widm jest nieznaczny zarówno w przypadku widm próbek izotopowo czystych, jak i poddanych rozcieńczeniu izotopowemu [129, 130].

Godnym podkreślenia pozostaje fakt wykazywania przez protony wiązań wodorowych izotopowo czystych odmian PA – *h*₆ i *d*₄ – silnej tendencji do wymiany na deuterony. Źródło tego zjawiska można przypisać jednoznacznie konstytucji asocjujących molekuł. Rola czynnika symetrii, jak zostało to pokazane tytułem interpretacji własności spektralnych w podczerwieni kwasu tereftalowego, pozostaje kluczowa w aspekcie aktywacji zidentyfikowanego ostatnio mechanizmu sprzężeń, angażujących znaczne fragmenty asocjatów (przybliżenie drugiego rzędu modelu dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”). Charakteryzująca kryształy kwasu *h*₆-ftalowego wysoka wydajność izotopomeryzacji H/D nie odnajduje odzwierciedlenia w przypadku czystej izotopowo odmiany kwasu izoftalowego. Pośrednie, względem dwu izomerów, nasilenie tendencji do rozcieńczenia izotopowego H/D mostków wodorowych potwierdza słuszność zaproponowanego modelu teoretycznego [125 – 130].

Własności fizykochemiczne kwasu tereftalowego, będące makroskopowym wyznacznikiem siły oddziaływań specyficznych, stabilizujących sieci przestrzenne kryształów, silnie kontrastują z wykazywanymi przez kwas ftalowy. Wyznaczona dla kwasu ftalowego wartość temperatury topnienia pozostaje – w porównaniu do ustalonej dla analizowanego w poprzednim paragrafie izomeru – o kilkadziesiąt kelwinów niższa. W warunkach realizacji eksperymentu – w temperaturze zbliżonej do wartości 293 K, pod ciśnieniem atmosferycznym oraz, w trakcie prowadzenia izotopomeryzacji H/D, pod zmniejszonym ciśnieniem – kwas ftalowy wykazuje ponadto silniejszą

tendencję do przechodzenia do roztworów na bazie polarnych rozpuszczalników. Współ z rezultatami badań spektralnych, powyższa konstatacja stanowi niezależne potwierdzenie interpretacji odkrytych efektów, towarzyszących izotopomeryzacji H/D [38, 127, 209 – 211].

W świetle przedstawionych rozważań, zależność wartości temperatur topnienia analizowanych asocjatów dwu izomerycznych kwasów benzenodikarboksylowych od składu izotopowego pozostaje czytelna. Ponadto, zwraca uwagę znacznie większa, w porównaniu do przypadku kwasu h_6 -tereftalowego, rozpuszczalność analizowanych związków w H_2O . W tabeli 6.3 zebrano wartości analizowanych wielkości fizykochemicznych [286 – 290].

Tabela 6.3. Zestawienie wartości temperatur topnienia oraz ułamków masowych wodnych roztworów nasyconych dla wybranych odmian izotopowych kwasów ftalowego oraz izoftalowego

Izomer	Izotopomer	T_t [K]	t_t [°C]	x_m^{298} [–]
„1,2”	h_6	488,67	215,52	$6,034 \cdot 10^{-3}$
	d_2	464	191	–
	d_4	479,65	206,50	–
„1,3”	h_6	621,20	348,05	$1,541 \cdot 10^{-4}$

6.3.5. Interpretacja wyników badań kalorymetrycznych

Wyniki badań kalorymetrycznych polikryształów odmian h_6 oraz d_4 kwasu ftalowego potwierdzają, iż podstawienie protonów pierścieni aromatycznych deuteronomi w stopniu względnie umiarkowanym, jednakże zauważalnym, powoduje zróżnicowanie energii sieci.

Analiza odpowiednich widm w podczerwieni ujawnia, iż – obok kluczowego czynnika symetrii – niezachowanie stałości składu izotopowego H/D dodatkowo przyczynia się do dezaktywacji dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” [130].

6.3.6. Podsumowanie badań kryształów kwasów ftalowego oraz izoftalowego

Zarejestrowane w zakresie podczerwieni widma izotopomerów kwasu ftalowego świadczą o ograniczonym wpływie sprzężeń wibronowych na rozpatrywane własności spektralne. Charakter aromatyczny diskutowanego związku nie uprzywilejowuje realizacji dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, silnie determinujących własności spektralne asocjatów kwasu

tereftalowego. Różnica wartości temperatur topnienia kryształów izotopomerów h_6 oraz d_4 kwasu ftalowego ujawnia jednakże, iż zidentyfikowany mechanizm pozostaje aktywny [130].

Częściowe nasilenie niekonwencjonalnych efektów spektralnych w zakresie podczerwieni, charakteryzujące widma izotopomerów h_6 oraz d_2 kwasu izoftalowego, tłumaczyć należy pośrednim udziałem elektronów zdelokalizowanych pierścieni aromatycznych w realizacji dynamicznych sprzężeń kooperatywnych „dalekiego zasięgu”. W ujęciu przybliżenia superdimeru pierwszego rzędu, w ramach którego nie rozważa się jawnego udziału w dyskutowanych oddziaływaniach drgań ν_{C-H} oraz ν_{C-D} , za podstawowe źródła efektów spektralnych w podczerwieni należy uważać domeny większe niż pojedyncze cykle $(COOH)_2$ oraz $(COOD)_2$ [129, 130].

6.4. Badania kryształów molekularnych kwasów bursztynowego oraz benzenodikarboksylowych

Silnie zaznaczona odmienność własności spektralnych w podczerwieni kryształów kwasu bursztynowego względem homologów, wynikająca z częściowo nienasyconego charakteru wiązań C–C, skłoniła do podjęcia badań czysto aromatycznych kwasów dikarboksylowych.

Przejawiające się subtelnie w widmach spolaryzowanych monokryształów izotopowo czystych odmian (h_6 , d_4) oddziaływania wysoce niekonwencjonalne, bazujące na sprzężeniach pomiędzy sąsiadującymi – w ramach indywidualnych łańcuchów – cyklami $(COOH)_2$, okazują się nie być skrajnie rzadkimi. Badania spektroskopowe w zakresie podczerwieni asocjatów kwasu tereftalowego ujawniają bowiem, iż zastąpienie centrów *quasi*-nienasyconych pierścieniami aromatycznymi pociąga za sobą drastyczne nasilenie zidentyfikowanych fenomenów. Ponadto, czynnikiem różnicującym sprzężenia pomiędzy cyklami wiązań wodorowych jest skład izotopowy asocjatów, czego konsekwencją jest wykazywanie przez kryształy izotopomeru h_6 tendencji do pasywności cykli $(COOH)_2$, w przeciwieństwie do odmiany d_4 . Dodatkowym potwierdzeniem wibronowej natury poznanych fenomenów jest zależność ich natężenia od podstawienia pierścieni aromatycznych. Kwasy izomeryczne, ftalowy oraz izoftalowy, konstituują asocjaty, których struktury nie pozwalają na realizację dynamicznych sprzężeń kooperatywnych „dalekiego zasięgu” (w ujęciu przybliżenia drugiego rzędu) w sposób silny.

Konstatacja ta każe zdefiniować problem, którego istotę stanowi konieczność odnalezienia struktur molekularnych, wykazujących skrajne własności spektralne w aspekcie odkrytych efektów.

7. Monocykliczne kwasy dikarboksylowe o zróżnicowanej konstytucji elektronowej

Objęcie badaniami spektroskopowymi w zakresie podczerwieni monocyklicznych kwasów dikarboksylowych ma na celu weryfikację hipotezy istnienia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” w układach wiązań wodorowych. Dokonać można tego na drodze modyfikacji struktur modelowych, co winno odnaleźć odzwierciedlenie w zróżnicowaniu natężenia zidentyfikowanych oddziaływań.

7.1. Kwas cykloheksano-1,4-dikarboksylowy

Na podstawie rezultatów dotychczasowych badań spektroskopowych w zakresie spektralnym podczerwieni kwasów dikarboksylowych o różnorodnej konstytucji, należy postawić pytanie o konsekwencje zastąpienia rdzeniami o charakterze alicyklicznym centrów alifatycznych, nienasyconych lub – w szczególności – aromatycznych, cząsteczek, które tworzą w sieciach przestrzennych kryształów molekularnych łańcuchowe asocjaty, stabilizowane cyklami wiązań wodorowych.

Tytułem niniejszego paragrafu pracy doktorskiej przedstawione oraz poddane dyskusji zostaną wyniki badań wybranego izomeru związku o najprostszej budowie, przynależnego do wskazanej klasy – kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego (1,4-CDA). Pracami eksperymentalnymi objęto izotopomery h_{12} [1,4-C₆H₁₀(COOH)₂] oraz d_2 [1,4-C₆H₁₀(COOD)₂] wyselekcjonowanego związku (wzory XV oraz XVI tabeli 5.1). Wybór izomeru podyktowany jest koniecznością odnalezienia kontrprzykładu dla kwasu tereftalowego (izotopomerów h_6 oraz d_2) [130].

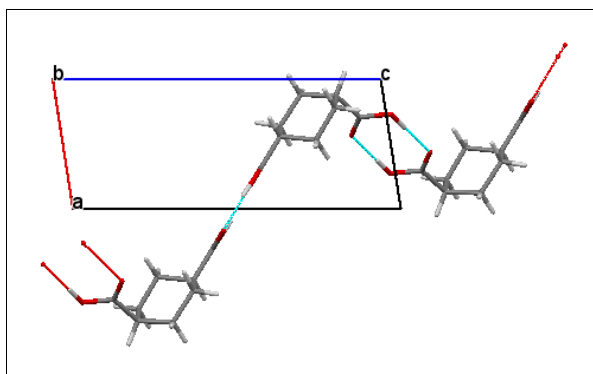
7.1.1. Struktury krystalograficzne kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego

7.1.1.1. Izotopomer h_{12} [1,4-C₆H₁₀(COOH)₂]

Izomery *cis* i *trans* kwasu h_{12} -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego tworzą kryształy

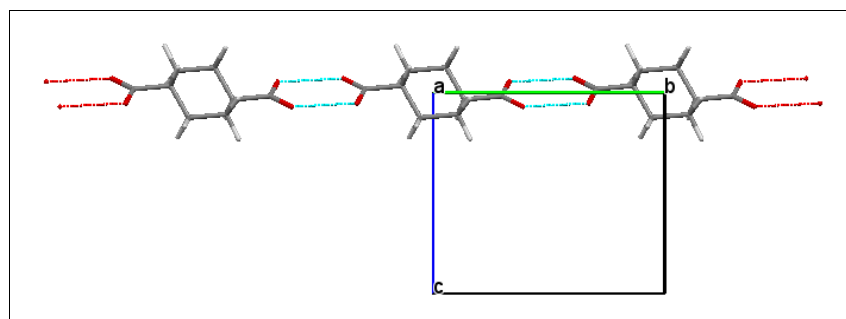
przynależne do odmiennych układów krystalograficznych. Częsteczki izomeru *cis* wykazują tendencję do konstytuowania kryształów układu trójskośnego (zawierających środek symetrii), natomiast *trans* – jednoskośnego [270 – 272].

Parametry przestrzenne komórek elementarnych kryształów izomeru *cis*: a [Å] = 5,2912(6); b [Å] = 6,2611(6); c [Å] = 13,1851(18); α [°] = 82,505(10); β [°] = 80,309(11); γ [°] = 81,875(10); $Z = 2$. Nieliniowe asocjaty łańcuchowe, stabilizowane cyklami (COOH)₂, zorientowane są w kierunku [011]. Rzut sieci kryształów kwasu *cis*-cykloheksano-1,4-dikarboksylowego (izotopomeru h_{12}) przedstawiono na rys. 7.1 [270].



Rys. 7.1. Projektcja sieci kryształów kwasu h_{12} -*cis*-cykloheksano-1,4-dikarboksylowego [*cis*-1,4-C₆H₁₀(COOH)₂]

Komórki elementarne ($P2_1/b$) kryształów izomeru *trans* opisuje zestaw następujących parametrów: a [Å] = 5,598; b [Å] = 9,626; c [Å] = 8,052; γ [°] = 107,24; $Z = 2$. Połączone centrosymetrycznymi dimerami cyklicznymi wiązań wodorowych cząsteczki tworzą liniowe zespoły łańcuchowe, przecinające komórki elementarne w kierunku [110]. Projektję komórki elementarnej kryształów kwasu *trans*-cykloheksano-1,4-dikarboksylowego (izotopomeru h_{12}) ilustruje rys. 7.2 [271].

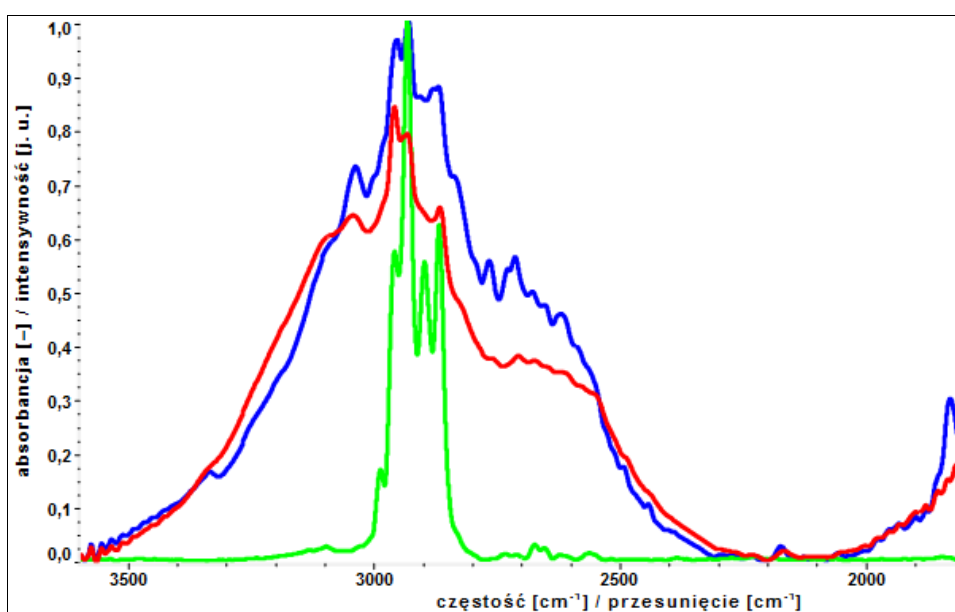


Rys. 7.2. Sieć krystaliczna kwasu h_{12} -*trans*-cykloheksano-1,4-dikarboksylowego [*trans*-1,4-C₆H₁₀(COOH)₂]

7.1.2. Widma w podczerwieni kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego

7.1.2.1. Analiza pasm $\nu_{\text{O-H}}$

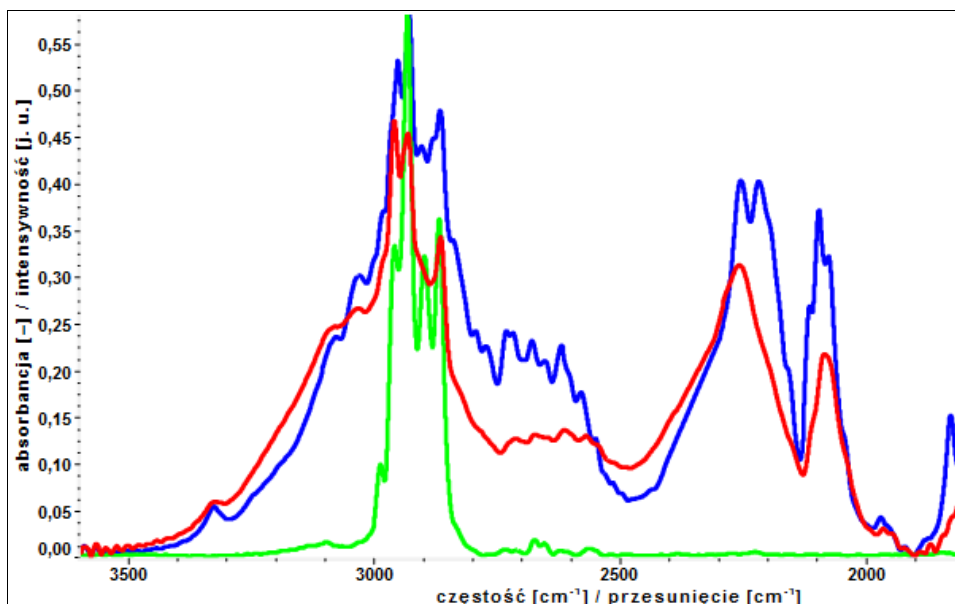
Widma w podczerwieni próbki polikrystalicznej odmiany czystej izotopowo (h_{12}) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego (rys. 7.3) pozostają jakościowo zbieżne z zarejestrowanymi dla dotychczas badanych kwasów α,ω -dikarboksylowych, w szczególności pimelinowego. Przedłożony wniosek oparty jest o analizę struktur subtelnych, zarejestrowanych w temperaturze bliskiej wrzenia ciekłego azotu, widm konfrontowanych związków.



Rys. 7.3. Widma w zakresie podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) i widmo ramanowskie ($\nu_{\text{C-H}}$, T [K] \approx 298 – zielone) próbki kwasu h_{12} -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_{10}(\text{COOH})_2$]

7.1.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D wiązań wodorowych kryształów molekularnych kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego

Analiza widm ($\nu_{\text{O-H}}$ oraz $\nu_{\text{O-D}}$) polikryształów kwasu d_2 -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego (rys. 7.4) nie pozwala stwierdzić zaznaczania się anomalnych efektów izotopowych H/D.



Rys. 7.4. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz widmo Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone) kwasu d_2 -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_{10}(\text{COOD})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,63$)

Należy zauważyć, iż – obok zachowania dwugałęziowej struktury pasm („szczątkowych”) $\nu_{\text{O-H}}$ – rozpatrywane widma wysoko- i niskotemperaturowe dowodzą wykazywania przez asocjaty izotopowo czyste umiarkowanej tendencji do wymiany izotopowej H/D w obrębie grup funkcyjnych. Zachowanie to charakterystyczne jest dla, badanych dotychczas, nasyconych kwasów dikarboksylowych. Podatność kryształów h_{12} -1,4-CDA na rozcieńczenie izotopowe H/D jest jednak silniej zaznaczona niż dla kwasu h_6 -tereftalowego [130].

7.1.2.3. Efekty temperaturowe widm kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego

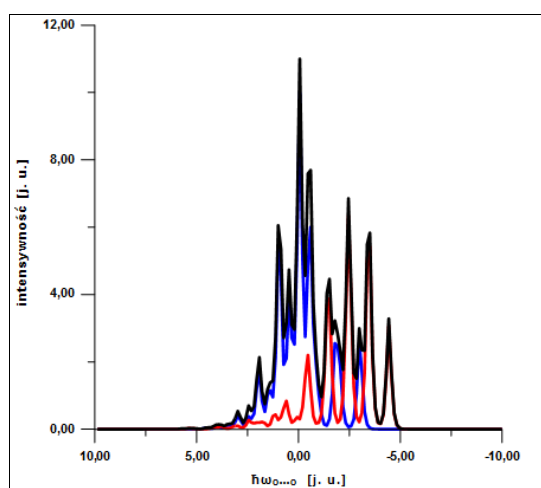
Widma polikryształów (KBr) kwasu h_{12} -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego (rys. 7.3) nie odznaczają się silną zmiennością temperaturową. Wraz ze spadkiem temperatury pozostaje zachowana wartość stosunku intensywności gałęzi wysoko- i niskoenergetycznej pasm $\nu_{\text{O-H}}$. Z drugiej jednakże strony, jej wartość jest uwarunkowana zachodzeniem koincydencji pasm $\nu_{\text{O-H}}$ oraz $\nu_{\text{C-H}}$.

Analogiczną konkluzję można wyprowadzić na drodze analizy zachowania pasm („szczątkowych”) $\nu_{\text{O-H}}$ oraz $\nu_{\text{O-D}}$. Czego dowodzą stosowne widma (rys. 7.4), rozcieńczenie izotopowe H/D nie modyfikuje skali efektów temperaturowych.

7.1.3. Widma numeryczne

7.1.3.1. Izotopomer h_{12} [1,4- $C_6H_{10}(COOH)_2$]

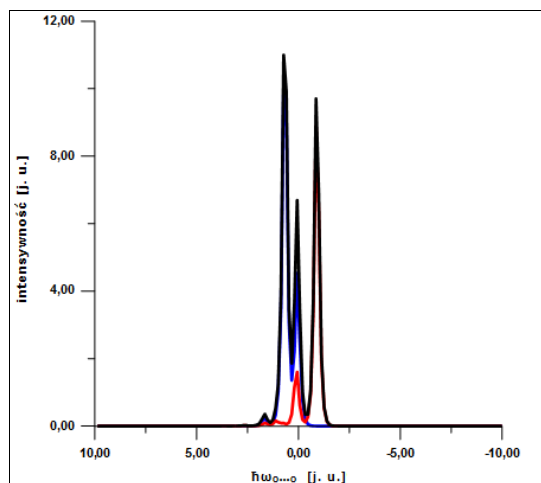
Porównanie widma niskotemperaturowego (ν_{O-H}) izotopowo czystej (h_{12}) próbki polikrystalicznej kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego (rys. 7.3) z numerycznym (rys. 7.5) prowadzi do wniosku, iż na gruncie teorii „silnego sprzężenia” możliwym jest przeprowadzenie analizy zachowania dyskutowanego związku, aczkolwiek problem wariantu „ogon do głowy” sprzężeń ekscytonowych typu Davydova pozostaje poza obszarem predykcyjnym modelu Maréchała-Witkowskiego.



Rys. 7.5. Numeryczne widmo (ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$) polikryształów (KBr) kwasu h_{12} -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego [1,4- $C_6H_{10}(COOH)_2$] ($b_H = 1,5$; $C_0 = 1,0$; $C_1 = -0,4$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,7$; $\Omega_{O-H} [cm^{-1}] = 95,0$; gałąź krótkofalowa – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź niskoenergetyczna – pasmo „minus”, czerwone; złożenie gałęzi – pasmo czarne)

7.1.3.2. Izotopomer d_2 [1,4- $C_6H_{10}(COOD)_2$]

Rezultaty prac eksperymentalnych wskazują na fakt uzyskiwania rozcieńczonych izotopowo preparatów badanego związku, w sieciach których cykle $(COOH)_2$ oraz $(COOD)_2$ są praktycznie równoliczne. Nie oznacza to jednak, że zachowanie to dyskwalifikuje jako modelowe kryształy cząsteczkowe d_2 -1,4-CDA (rys. 7.4). Świadczy o tym zgodność widm eksperymentalnych (ν_{O-D}) z otrzymanymi na drodze symulacji w ujęciu teorii „silnego sprzężenia” (rys. 7.6).



Rys. 7.6. Widmo ($\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$) numeryczne ($b_{\text{D}} = 0,4$; $C_0 = 0,6$; $C_1 = -0,2$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,7$; $\Omega_{\text{O}\cdots\text{O}} [\text{cm}^{-1}] = 95,0$; gałąź krótkofalowa – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź długofalowa – pasmo „minus”, czerwone; superpozycja gałęzi składowych – pasmo czarne) polikryształów kwasu d_2 -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_{10}(\text{COOD})_2$]

7.1.4. Analiza widm w podczerwieni kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego

Zachowanie spektralne w podczerwieni polikryształów czystej izotopowo odmiany kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego (rys. 7.3) pozwala przypisać oddziaływaniom zachodzącym na poziomie pojedynczych dimerów $(\text{COOH})_2$ generowanie podstawowych efektów. Dowodzi tego zbieżność widm z otrzymanymi dla kwasów α,ω -dikarboksylowych.

Na co wskazują widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$) próbki polikrystalicznej (KBr) kwasu d_2 -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego (rys. 7.4), procesy „samoorganizacji” izotopowej H/D determinują w analizowanym przypadku rozkład protonów oraz deuteronów pomiędzy zasocjowanymi grupami karboksylowymi. Widma te jednak nie pozwalają stwierdzić, jakoby rozkład – w obrębie pojedynczych łańcuchów zasocjowanych cząsteczek – cykli $(\text{COOH})_2$ oraz $(\text{COOD})_2$ pozostawał inny niż losowy. Potwierdzenie dezaktywacji dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” przynosi wykazywanie odmiennego względem kwasu tereftalowego (h_6) zachowania wobec D_2O przez kryształy izotopomeru h_{12} .

Praktyczna stałość ilorazu intensywności gałęzi energetycznych interpretowanych pasm świadczy pośrednio o składzie partii preparatu, to jest o koncentracji izomerów kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego. Obecność w przewodzie cząsteczek izomeru *cis* stanowi najpewniej następstwo osłabienia efektów temperaturowych, związane z realizacją oddziaływań pomiędzy wiązaniami wodorowymi o naturze dyspersyjnej („bok do boku”). Zachowanie spektralne w zakresie podczerwieni asocjatów izomeru *trans* winno być manifestowane poprzez

zbieżność, w ujęciu jakościowym, widm z zarejestrowanymi dla układów o charakterze aromatycznym, w szczególności dla kryształów kwasu h_6 -tereftalowego [130, 215, 270].

Tytułem uzupełnienia zaproponowanej interpretacji należy zauważyć, iż analiza wartości temperatur topnienia kryształów izomerów h_{12} -1,4-CDA pozwala różnicować energie ich sieci przestrzennych (tabela 7.1) [291].

Tabela 7.1. Wartości temperatur topnienia izomerów *cis* oraz *trans* kwasu h_{12} -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego

Izomer	Izotopomer	T_t [K]	t_t [°C]
<i>cis</i>	h_{12}	442	169
<i>trans</i>		586	313

7.1.5. Interpretacja symulacji widm empirycznych

Na podstawie interpretacji własności spektralnych w podczerwieni (ν_{O-H}) kryształów kwasu h_{12} -cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, w ujęciu teorii Maréchała-Witkowskiego możliwym pozostaje wyłącznie odtworzenie dwugałęziowej struktury analizowanych pasm, generowanych przez wysokoenergetyczne drgania protonowe oraz niskoenergetyczne oscylacje wiązań wodorowych cykli $(COOH)_2$, stabilizujących asocjaty izomeru *cis*.

7.1.6. Podsumowanie badań kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego

Otrzymane dla polikryształów odmian h_{12} i d_2 kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego widma w podczerwieni dowodzą, że dominującym wariantem oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi molekuł izomeru *cis* jest mechanizm typu „bok do boku”.

Domieszka asocjatów izomeru *trans* nieznacznie uprzywilejowuje wariant oddziaływań typu „ogon do głowy”. Realizacja jego ujawnia się, obok umiarkowanego wzrostu gałęzi niskoenergetycznych ν_{O-H} i ν_{O-D} , poprzez obniżenie podatności protonów cykli $(COOH)_2$ na rozcieńczenie izotopowe H/D.

Odaromatyzowanie oddzielających cykle wiązań wodorowych pierścieni skutkuje przeto znacznym osłabieniem dynamicznych sprzężeń kooperatywnych „dalekiego zasięgu” [130].

7.2. Kwasy fenyleno-1,4-dioctowy oraz fenyleno-1,3-dioctowy

Kontrast własności spektralnych w podczerwieni kryształów alifatycznych oraz aromatycznych kwasów monokarboksylowych każe przedsięwziąć dalsze prace, celem których jest poznanie wpływu odseparowania rdzeni π -elektronowych od cyklicznych dimerów wiązań wodorowych kwasów dikarboksylowych. Rozdział niniejszy stanowi inaugurację segmentu pracy, skupiającego wyniki badań aryloalkilowych kwasów dikarboksylowych.

Ważną, z punktu widzenia zamierzeń niniejszej dysertacji, klasę kwasów dikarboksylowych stanowią związki o charakterze aromatycznym, których grupy funkcyjne pozostają odseparowane od centrów π -elektronowych. Spodziewanym następstwem spektralnym specyficznej budowy asocjatów winno być osłabienie niekonwencjonalnych efektów, związanych z dynamiką wiązań wodorowych. Hipoteza ta wydaje się być słuszną, zważywszy na doniosłe znaczenie rezultatów badań w zakresie podczerwieni heterocyklicznych kwasów monokarboksylowych, których rdzenie elektronów zdelokalizowanych nie sąsiadują bezpośrednio z zespołami wiązań wodorowych.

Naturalnym wyborem pozostaje objęcie pracami spektroskopowymi kryształów cząsteczkowych odmian izotopowych h_{10} [1,4-C₆H₄(CH₂COOH)₂] oraz d_2 [1,4-C₆H₄(CH₂COOD)₂] (wzory XVII oraz XVIII tabeli 5.1) kwasu fenyleno-1,4-dioctowego (1,4-PDAceA). Zestawienie wyników zgromadzonych dla obranego związku z otrzymanymi dla kwasu homologicznego, tereftalowego, najpewniej przyczyni się do pogłębienia wiedzy z zakresu natury dynamicznych oddziaływań pomiędzy wiązaniami wodorowymi.

Niniejszy paragraf poświęcono ponadto problematyce własności spektralnych w zakresie podczerwieni izotopomerów h_{10} [1,3-C₆H₄(CH₂COOH)₂] oraz d_2 [1,3-C₆H₄(CH₂COOD)₂] (wzory XIX oraz XX tabeli 5.1) kwasu fenyleno-1,3-dioctowego (1,3-PDAceA) [127, 130].

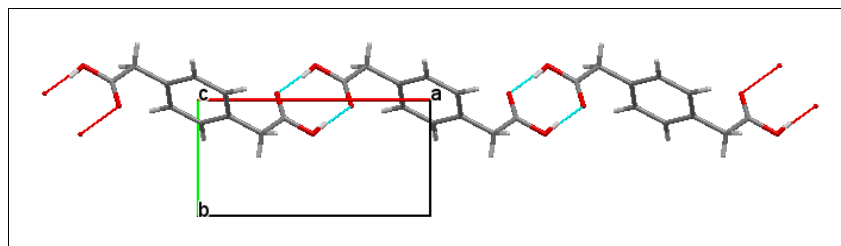
7.2.1. Struktury krystalograficzne wybranych izomerycznych kwasów fenylenodioctowych

7.2.1.1. Izotopomery h_{10} [x-C₆H₄(CH₂COOH)₂ (x: 1,4; 1,3)]

Cząsteczki kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-dioctowego wykazują tendencję do tworzenia kryształów układu jednoskośnego.

Parametry przestrzenne komórek elementarnych kryształów ($P2_1/c$) rozpatrywanego

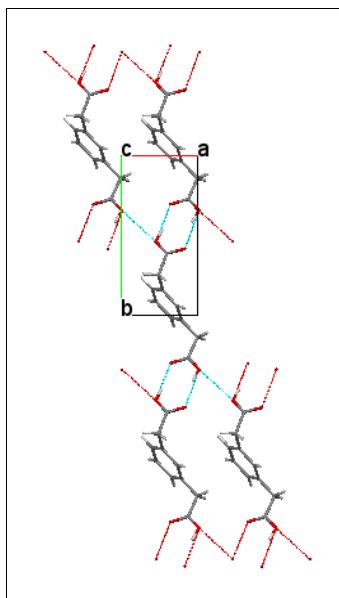
związku: a [Å] = 10,2747(4); b [Å] = 4,7218(2); c [Å] = 10,1686(4); β [°] = 116,220(2); Z = 2. Łańcuchy molekuł, połączonych poprzez cykle wiązań wodorowych, zorientowane są w płaszczyźnie (010). Rzut komórki elementarnej kryształów kwasu fenyleno-1,4-dioctowego (izotopomeru h_{10}) przedstawiono na rys. 7.7 [274].



Rys. 7.7. Projektcja sieci kryształów kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-dioctowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] względem osi c

Molekuły kwasu h_{10} -fenyleno-1,3-dioctowego tworzą kryształy, przynależne do układu rombowego.

Komórki elementarne reprezentatywnych kryształów ($P2_12_12_1$) dyskutowanego związku opisuje zestaw parametrów: a [Å] = 4,9506(9); b [Å] = 10,0840(17); c [Å] = 18,576(3); Z = 4. Zasocjowane poprzez cykle $(\text{COOH})_2$ molekuły tworzą łańcuchy, leżące w płaszczyźnie (001). Projekcję komórki elementarnej kryształów kwasu fenyleno-1,3-dioctowego (izotopomeru h_{10}) ilustruje rys. 7.8 [273].

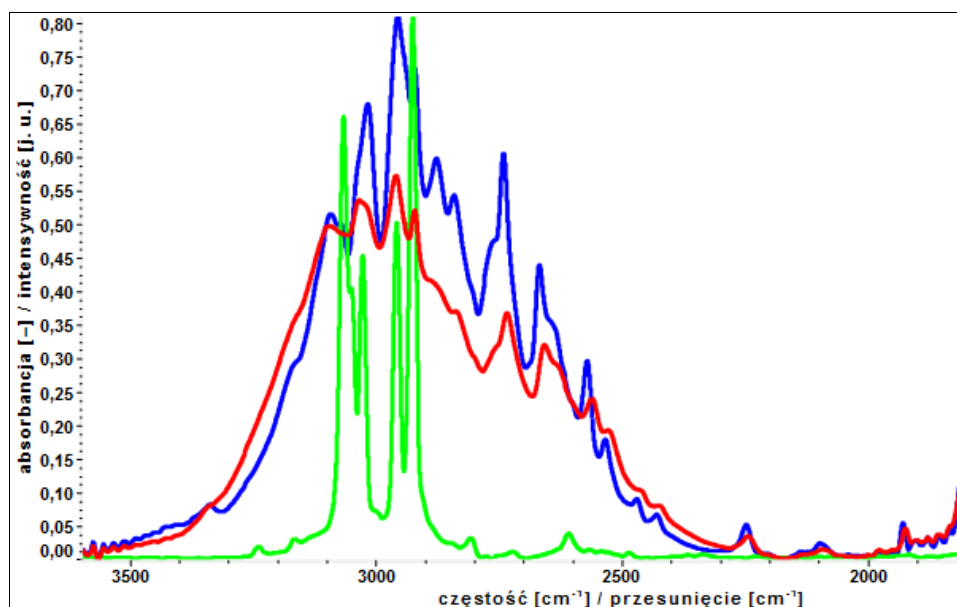


Rys. 7.8. Rzut sieci przestrzennej kryształów kwasu h_{10} -fenyleno-1,3-dioctowego [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$]

7.2.2. Wyniki badań izomerycznych kwasów fenylendioctowych

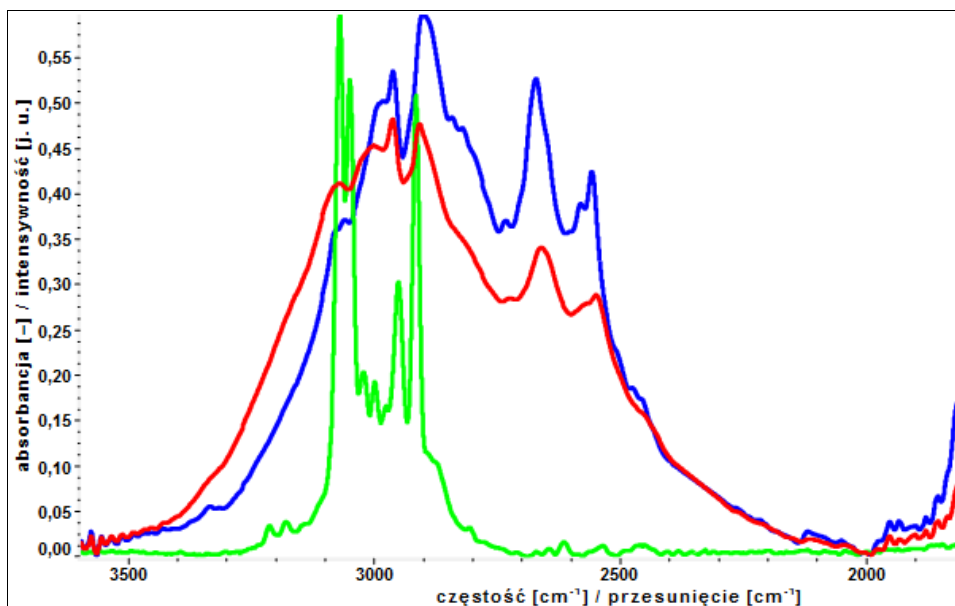
7.2.2.1. Analiza pasm $\nu_{\text{O-H}}$

Widma próbki polikrystalicznej kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-dioctowego (rys. 7.9), zarejestrowane w zakresie podczerwieni, wykazują znaczne podobieństwo jakościowe względem otrzymanych dla kwasów α,ω -dikarboksylowych. Pozostają one ponadto, w stopniu umiarkowanym, zbieżne z otrzymanymi dla kwasu h_{10} -fenyleno-1,3-dioctowego. Dyskutowane widma h_{10} -1,4-PDAceA nie pozostają jednakże analogiczne względem otrzymanych dla związków czysto aromatycznych, w tym dla homologicznego kwasu tereftalowego. Przedłożone widma kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-dioctowego wyróżnia, na tle otrzymanych dla związku izomerycznego, w szczególności obecność umiarkowanie intensywniej, niskoenergetycznej gałęzi spektralnej ($\nu_{\text{O-H}}$).

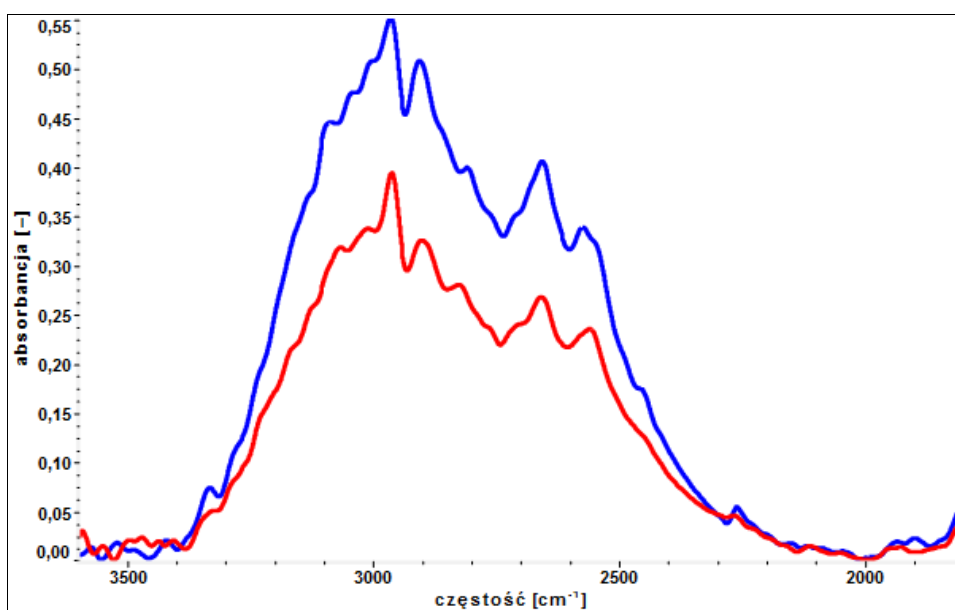


Rys. 7.9. Widma w pastylce (KBr) kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-dioctowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T[\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T[\text{K}] \approx 77$ – niebieskie), zestawione z widmem Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T[\text{K}] \approx 298$ – zielone)

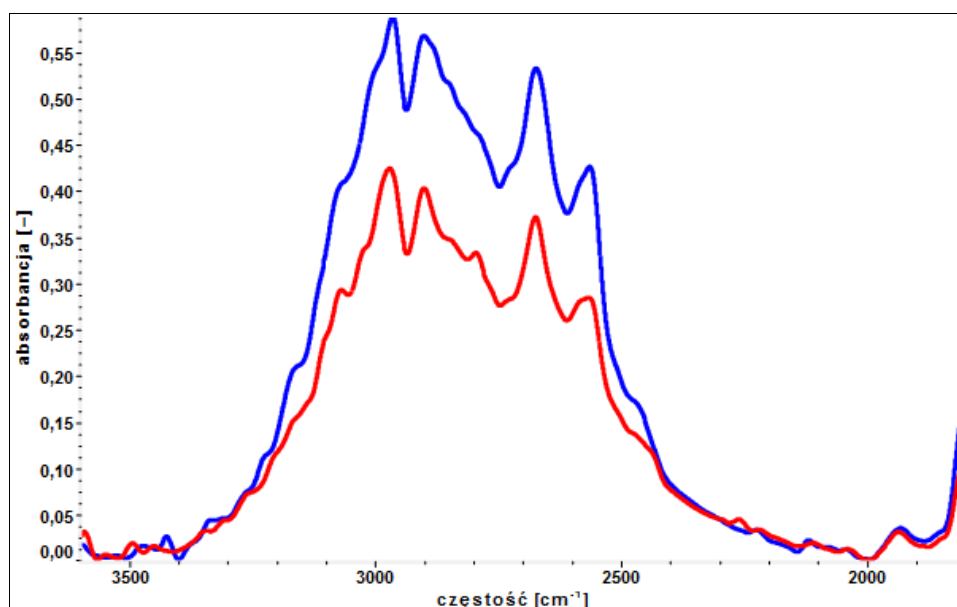
Zarejestrowane w podczerwieni widma izotopowo czystej próbki (h_{10}), rozproszonej w pastylce z KBr, kwasu fenyleno-1,3-dioctowego (rys. 7.10) wykazują ścisłe podobieństwo względem otrzymanych dla próbki monokrystalicznej (rys. 7.11 oraz 7.12).



Rys. 7.10. Widma otrzymane w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz widmo Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone) próbki (KBr) kwasu h_{10} -fenyleno-1,3-dioctowego [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$]



Rys. 7.11. Spolaryzowane liniowo widma w zakresie podczerwieni monokryształu kwasu h_{10} -fenyleno-1,3-dioctowego [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel c$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel b$ – niebieskie)



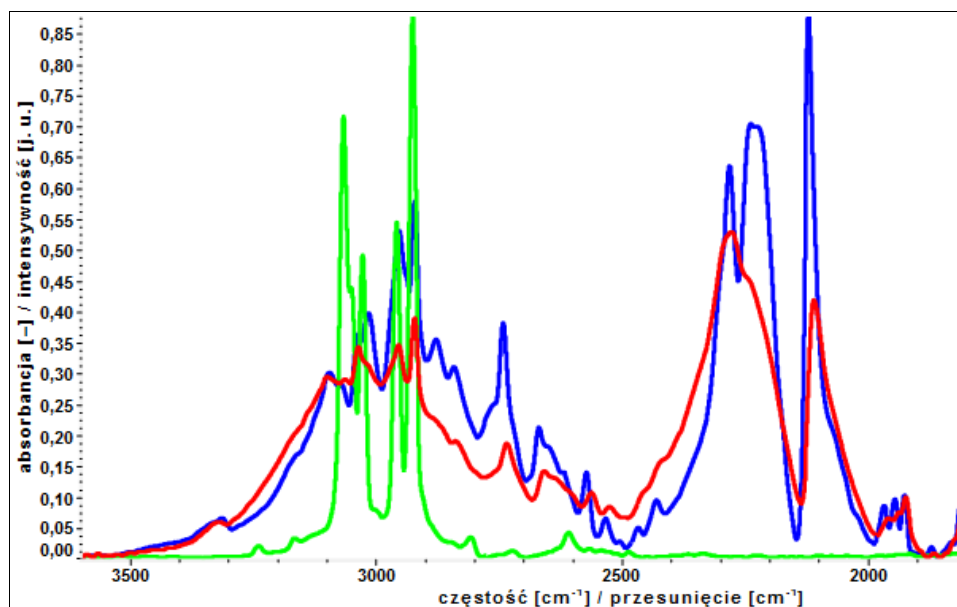
Rys. 7.12. Spolaryzowane widma w zakresie falowym podczerwieni monokryształu kwasu h_{10} -fenyleno-1,3-dioctowego $[1,3-C_6H_4(CH_2COOH)_2]$ (ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$, **E** || **c** – czerwone; ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$, **E** || **b** – niebieskie)

Zwraca przede wszystkim uwagę zachowanie niezmienniej wartości stosunków intensywności gałęzi nisko- do wysokoenergetycznych pasm ν_{O-H} . Wniosek ten postawić można na drodze konfrontacji widm wysokotemperaturowych oraz zarejestrowanych w temperaturze bliskiej wrzenia ciekłego azotu. Obserwowane zachowanie spektralne pozwala postawić znak równości pomiędzy własnościami wykazywanymi w zakresie podczerwieni przez dyskutowany związek oraz charakteryzujące kwasy α,ω -dikarboksylowe. Ponadto, otrzymane dla monokarboksylowych kwasów arylooctowych widma w podczerwieni (ν_{O-H}), szczególnie wysokotemperaturowe, pozostają w dobrej zgodności jakościowej z zaprezentowanymi dla poli- oraz monokrystalicznych próbek h_{10} -1,3-PDAceA. Należy jednakże podkreślić fakt, iż analizowane widma próbki polikrystalicznej nie wykazują podobieństwa względem odpowiednich widm kwasu tereftalowego. Zaznaczając się wyraźnie, praktycznie ścisła zbieżność widm próbek poli- oraz monokrystalicznych stanowi ewenement w skali prowadzonych tytułem niniejszej dysertacji badań. Zachowanie to jest diametralnie odmienne od wykazywanego przez asocjaty czystej izotopowo odmiany kwasu bursztynowego [115 – 118, 125 – 130].

7.2.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D kryształów kwasów fenyleno-1,4-dioctowego oraz fenyleno-1,3-dioctowego

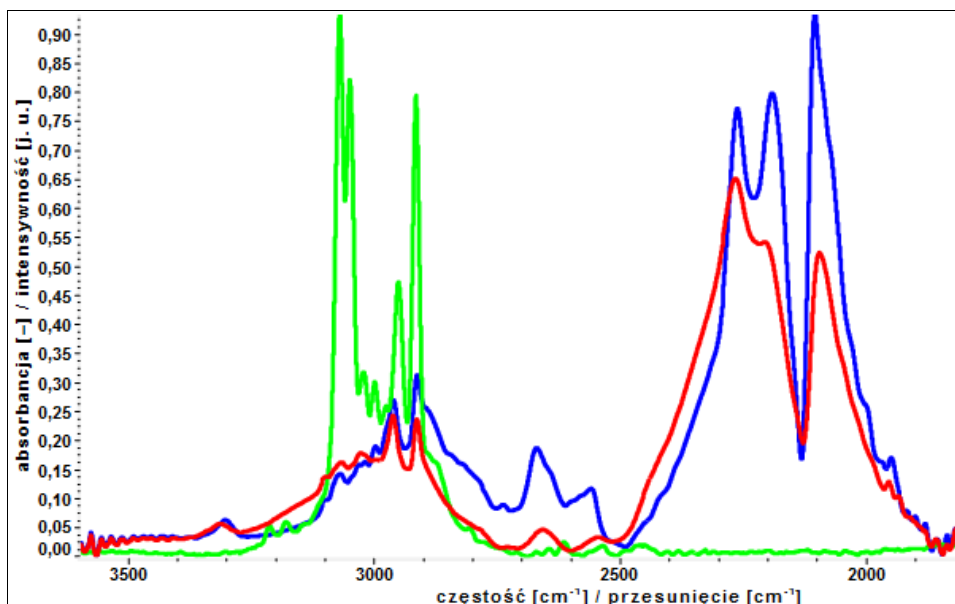
Skala efektów spektralnych w obszarze podczerwieni (ν_{O-H} i ν_{O-D}), towarzyszących

zastąpieniu protonów grup karboksylowych deuteronami kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-dioctowego, pozostaje – na co wskazują widma próbki polikrystalicznej izotopomeru d_2 (rys. 7.13) – wysoce regularna. Na podkreślenie zasługuje fakt niezmienności struktur subtelnych pasm ν_{O-H} widm izotopowo czystych oraz rozcieńczonych próbek dyskutowanego związku. Konkluzja ta pozostaje prawdziwa dla widm zarejestrowanych w warunkach wysoko- i niskotemperaturowych.

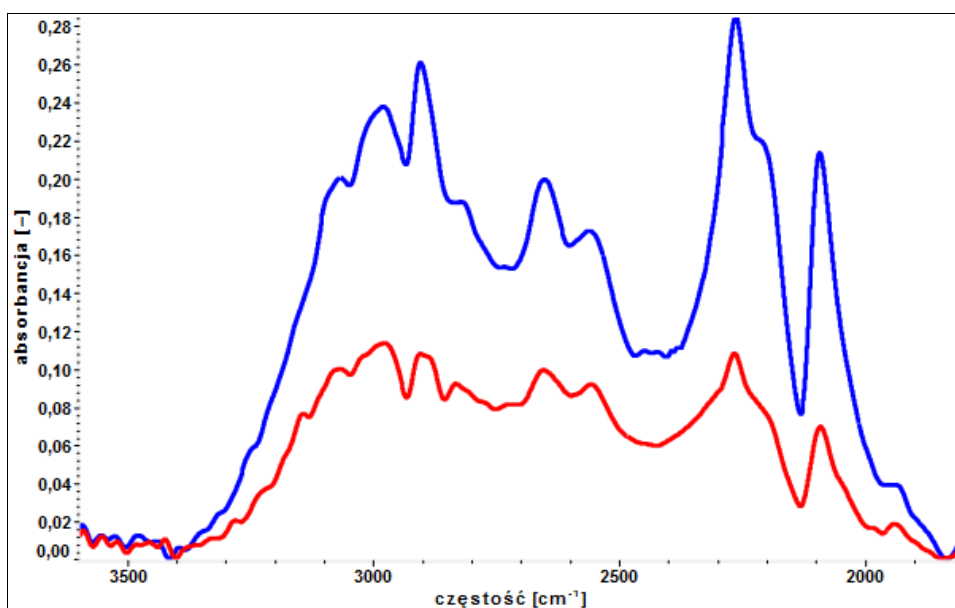


Rys. 7.13. Uzyskane w podczerwieni widma (ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 298 – czerwone; ν_{O-H} , ν_{O-D} , T [K] ≈ 77 – niebieskie) polikryształów kwasu d_2 -fenyleno-1,4-dioctowego $[1,4-C_6H_4(CH_2COOD)_2]$ o spodziewanym stężeniu asocjatu odmiany h_{10} $[1,4-C_6H_4(CH_2COOH)_2]$ ($W_{H/D} \approx 0,73$), zestawione z widmem Ramana (ν_{C-H} , T [K] ≈ 298 – zielone)

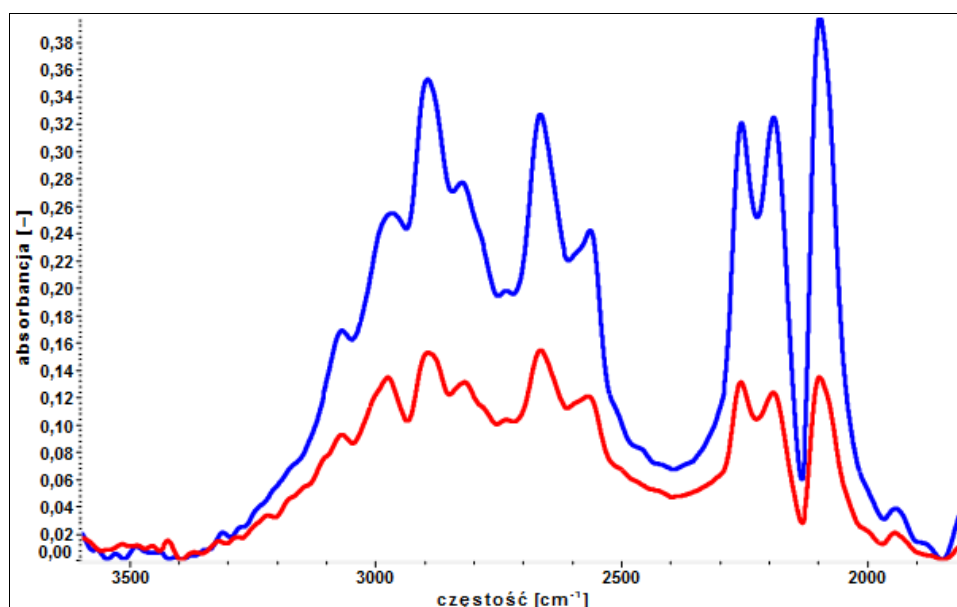
Godnym podkreślenia pozostaje ponadto fakt nie powodowania przez rozcieńczenie izotopowe H/D modyfikacji „szczątkowych” pasm ν_{O-H} widm w zakresie podczerwieni poli- oraz monokryształów izotopomeru d_2 analizowanego związku. Wskazuje na to zestawienie widm odmian h_{10} (rys. 7.10 i 7.17) oraz d_2 (rys. 7.14 i 7.18). Obserwowane zachowanie spektralne pozostaje zatem odmienne od wykazywanego przez izomeryczne kwasy benzenodikarboksylowe, w szczególności tereftalowy [130].



Rys. 7.14. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz widmo Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone) polikryształów kwasu d_2 -fenyleno-1,3-dioctowego $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOD})_2]$ o pożądanej zawartości konglomeratów odmiany izotopowej h_{10} $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ ($W_{\text{H/D}} \approx 0,75$)



Rys. 7.15. Widma spolaryzowane w zakresie spektralnym podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel c$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel b$ – niebieskie) monokryształu kwasu d_2 -fenyleno-1,3-dioctowego $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOD})_2]$, stanowiącego równomolową mieszaninę wobec izotopowo czystej odmiany h_{10} $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ ($W_{\text{H/D}} \approx 0,51$)

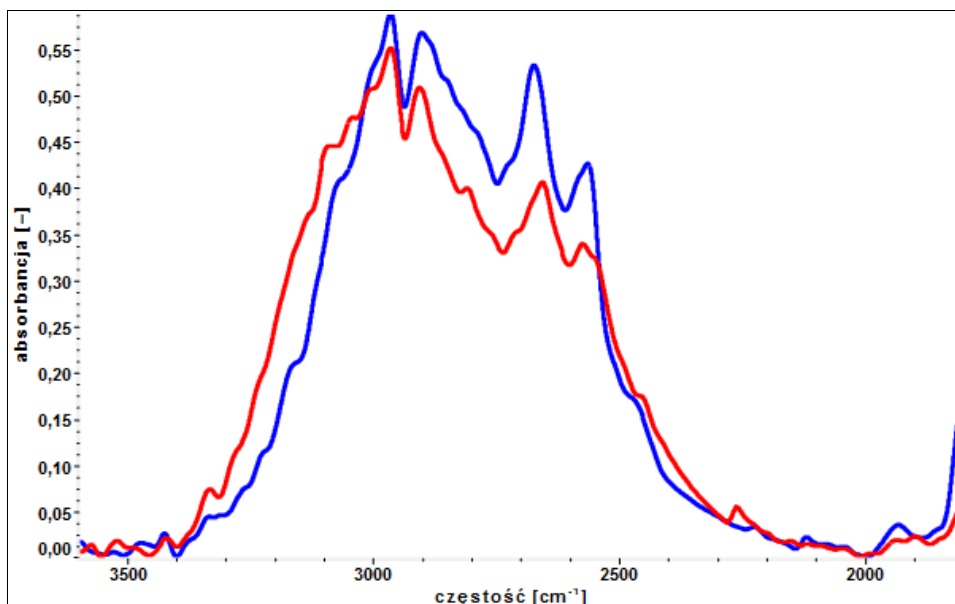


Rys. 7.16. Spolaryzowane widma w obszarze podczerwieni kwasu d_2 -fenyleno-1,3-dioctowego [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOD})_2$] ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$, $\mathbf{E} \parallel c$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$, $\mathbf{E} \parallel b$ – niebieskie); analizowany monokryształ stanowi równomolową mieszaninę względem agregatów odmiany h_{10} [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,51$)

7.2.2.3. Efekty temperaturowe widm dwu izomerycznych kwasów fenylenodioctowych

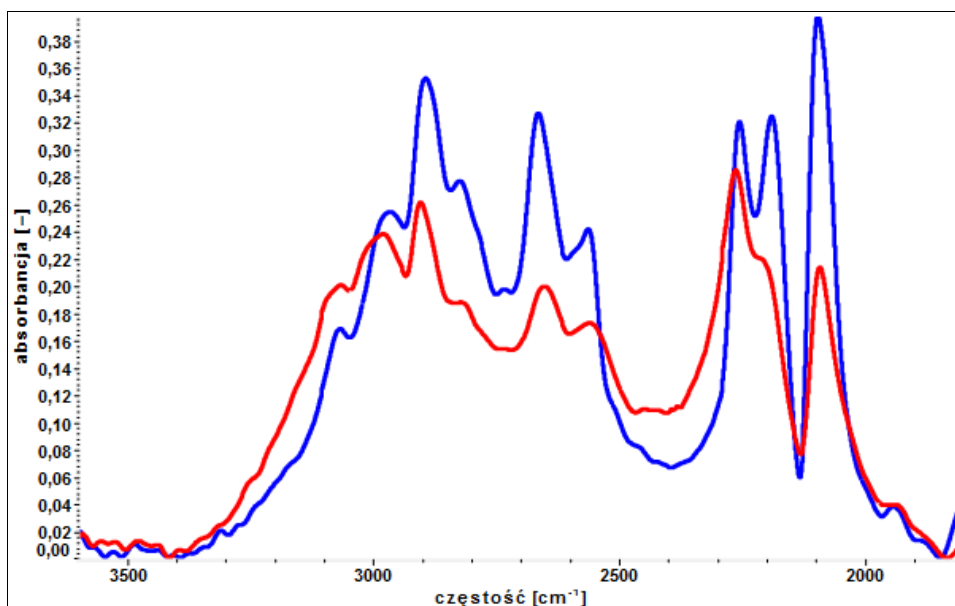
Zmienność temperaturowa widm w zakresie podczerwieni czystych izotopowo (h_{10}) polikryształów kwasu fenyleno-1,4-dioctowego (rys. 7.9) pozostaje zaznaczona umiarkowanie silnie. Można bowiem zauważyć, iż gałąź niskoenergetyczna pasma $\nu_{\text{O-H}}$ wskazanego widma nie podlega – wraz z obniżeniem temperatury rejestracji – w istotnym stopniu intensyfikacji. Nie ma miejsca, w szczególności, odwrócenie stosunku intensywności gałęzi krótko- i długofalowej analizowanego pasma. Identyczne zachowanie spektralne w zakresie podczerwieni wykazują pasma $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ wysoko- oraz niskotemperaturowych widm d_2 -1,4-PDAceA (rys. 7.13).

Analiza zmienności temperaturowej widm spolaryzowanych próbki izotopowo czystej kwasu fenyleno-1,3-dioctowego (rys. 7.17) prowadzi do wniosku pozornie sprzecznego z oczekiwanym. Każe ona twierdzić, iż zmianie warunków temperaturowych rejestracji przedłożonych widm nie towarzyszy anomalna, silna intensyfikacja składowych gałęzi spektralnych ($\nu_{\text{O-H}}$). Zachowanie to charakteryzuje alifatyczne oraz alifatyczno-aromatyczne kwasy monokarboksylowe oraz alifatyczne kwasy dikarboksylowe (z wyłączeniem kwasu bursztynowego).



Rys. 7.17. Temperaturowa zależność spolaryzowanych widm w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T[\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel b$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T[\text{K}] \approx 77$, $\mathbf{E} \parallel b$ – niebieskie) monokrystalicznej próbki kwasu h_{10} -fenyleno-1,3-dioctowego [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$]

Rozcieńczenie izotopowe H/D nie wpływa na osłabienie skali efektów temperaturowych, czego dowodzą widma zarejestrowane dla monokryształu d_2 -1,3-PDAceA (rys. 7.18).



Rys. 7.18. Zależność temperaturowa spolaryzowanych widm w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T[\text{K}] \approx 298$, $\mathbf{E} \parallel b$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T[\text{K}] \approx 77$, $\mathbf{E} \parallel b$ – niebieskie) próbki kwasu d_2 -fenyleno-1,3-dioctowego [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOD})_2$], będącej w równowadze z izotopowo czystą odmianą h_{10} [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,51$)

Zmniejszenie stopnia organizacji asocjatów izotopowo czystych (rys. 7.10) oraz rozcieńczonych deuterionami (rys. 7.14) nie wpływa w istotny sposób na przebieg ewolucji

temperaturowej odpowiednich widm zarejestrowanych dla polikrystalicznych próbek kwasu fenyleno-1,3-dioctowego. Stoi to w wyraźnej opozycji względem zachowania spektralnego w obszarze falowym podczerwieni kryształów molekularnych kwasu bursztynowego (h_6 oraz d_2) [129, 130].

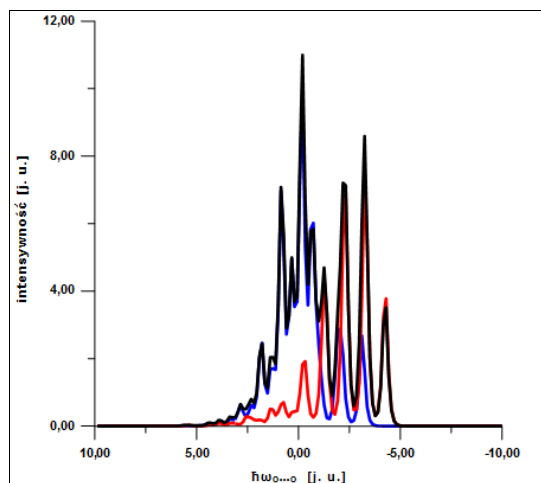
7.2.2.4. Efekty dichroizmu liniowego charakteryzujące widma spolaryzowane kryształów kwasu fenyleno-1,3-dioctowego

Analiza problemu skali efektów polaryzacyjnych, charakteryzujących widma odmian izotopowych h_{10} (rys. 7.11 oraz 7.12) i d_2 (rys. 7.15 oraz 7.16) kwasu fenyleno-1,3-dioctowego pozwala zauważyć, iż istnieje czytelna zależność pomiędzy orientacją wektora \mathbf{E} pola elektrycznego wiązek promieniowania wzbudzającego oraz intensyfikacją gałęzi wskazanych widm.

7.2.3. Rezultaty symulacji numerycznych widm w podczerwieni

7.2.3.1. Izotopomery h_{10} [x -C₆H₄(CH₂COOH)₂ (x : 1,4; 1,3)]

Niskotemperaturowe widmo w zakresie podczerwieni (ν_{O-H}) polikrystalicznej próbki kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-dioctowego (rys. 7.9) może zostać poddane numerycznemu odtworzeniu w ramach teorii „silnego sprzężenia” (rys. 7.19). Świadczy to o uwzględnieniu kluczowych składników struktury subtelnej widma empirycznego w rezultacie przeprowadzonej symulacji.



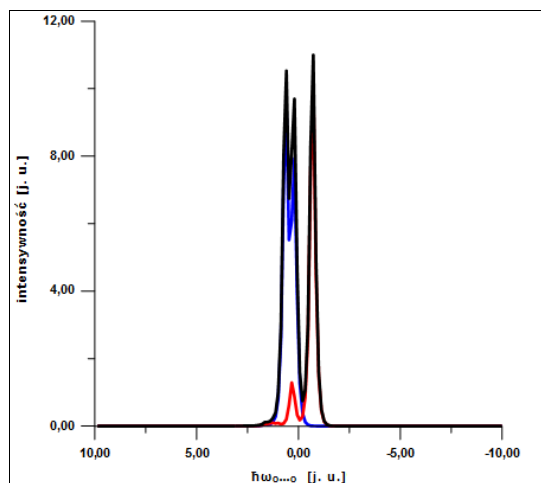
Rys. 7.19. Widma numeryczne ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$) kwasów (h_{10}) fenyleno-1,4-dioctowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] oraz fenyleno-1,3-dioctowego [$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] ($b_{\text{H}} = 1,5$; $C_0 = 1,0$; $C_1 = -0,3$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,7$; $\Omega_{\text{O-H}} [\text{cm}^{-1}] = 85,0$; gałąź krótkofalowa – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź długofalowa – pasmo „minus”, czerwone; suma – pasmo czarne)

Konfrontacja niskotemperaturowego widma w zakresie podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$) próbki polikrystalicznej h_{10} -1,3-PDAceA (rys. 7.10) z otrzymanym na drodze symulacji w ujęciu teorii „silnego sprzężenia” (rys. 7.19) wskazuje, iż na gruncie jej założeń możliwym pozostaje odtworzenie najważniejszych własności spektralnych dyskutowanego związku.

Analiza odpowiedniego widma próbki monokrystalicznej (rys. 7.12) prowadzi, paradoksalnie, do wniosku identycznego.

7.2.3.2. Izotopomery d_2 [$x\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOD})_2$ (x : 1,4; 1,3)]

Zachowanie spektralne w podczerwieni rozcieńczonych izotopowo (H/D) asocjatów kwasu fenyleno-1,4-dioctowego (rys. 7.13) zostać może, w ujęciu modelu Maréchała i Witkowskiego, wyjaśnione (rys. 7.20).



Rys. 7.20. Reinterpretacja teoretyczna widm empirycznych ($\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$) próbek polikrystalicznych (KBr) kwasów (d_2) fenyleno-1,4-dioctowego $[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOD})_2]$ oraz fenyleno-1,3-dioctowego $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOD})_2]$ ($b_D = 0,3$; $C_0 = 0,5$; $C_1 = -0,2$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,7$; $\Omega_{\text{O} \cdots \text{O}} [\text{cm}^{-1}] = 85,0$; gałąź wysokoenergetyczna – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź niskoenergetyczna – pasmo „minus”, czerwone; złożenie gałęzi – pasmo czarne)

Podobnie jak w przypadku widm kwasu h_{10} -fenyleno-1,3-dioctowego, interpretacja w ujęciu teorii „silnego sprzężenia” niskotemperaturowych widm próbek poli- (rys. 7.14) oraz monokrystalicznej (rys. 7.16) izotopomeru d_2 prowadzi do zgodnych z doświadczeniem rezultatów. Dowód tego stanowi wygenerowane widmo (rys. 7.20).

7.2.4. Interpretacja wyników badań spektralnych w podczerwieni wybranych układów krystalicznych

Determinującymi własności spektralne w zakresie spektralnym podczerwieni kryształów molekularnych h_{10} -1,4-PDAceA pozostają w znacznym stopniu – podobnie jak w przypadku związku izomerycznego – oddziaływania, angażujące wysokoenergetyczne, protonowe drgania rozciągające oraz oscylacje mostków wodorowych. Drgania $\nu_{\text{C-H}}$ protonów aromatycznych oraz, w szczególności, alifatycznych w znaczący sposób nie modyfikują struktur pasm $\nu_{\text{O-H}}$ widm wysoko- oraz niskotemperaturowych. Cykle wiązań wodorowych pozostają zatem wzajemnie bierne spektralnie. Oznacza to, innymi słowy, że dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” – pierwotnie zidentyfikowane w widmach w podczerwieni polikryształów kwasu tereftalowego – są silnie osłabione [130].

Otrzymane dla izotopowo rozcieńczonej deuteronomi próbki analizowanego związku widma w zakresie podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$) dowodzą bezsprzecznie, iż nielosowy rozkład w sieciach

krystalicznych protonów i deuteronów ma miejsce wyłącznie w obrębie cykli mostków. Dimery $(\text{COOH})_2$ oraz $(\text{COOD})_2$ pozostają rozmieszczone, w ramach pojedynczych łańcuchów, niesystematycznie.

Regularnie zaznaczające się w widmach odmian h_{10} i d_2 diskutowanego związku efekty temperaturowe potwierdzają realizację sprzężeń mostków wedle mechanizmu, opierającego się na oddziaływaniach poprzez przestrzeń (wariant „bok do boku”). Konsekwencją tego stanowi fakt braku udziału w oddziaływaniach elektronów π pierścieni aromatycznych [115 – 118, 125 – 128].

Interpretacja zachowania w podczerwieni kryształów h_{10} -1,3-PDAceA może zostać przeprowadzona w oparciu o teorię „silnego sprzężenia”. Widma analizowanych polikryształów nie wskazują na realizację niekonwencjonalnych mechanizmów oddziaływań pomiędzy mostkami wodorowymi. Z drugiej strony, w ujęciu bardziej zaawansowanego modelu, wyznacznikiem wariantu realizacji sprzężeń typu Davydova („bok do bok”) pozostają, manifestujące się w widmach monokryształów umiarkowanie intensywnie, efekty polaryzacyjne oraz temperaturowe.

Widma spolaryzowane w zakresie podczerwieni monokryształów odmian izotopowych h_{10} (rys. 7.11 i 7.12) oraz d_2 (rys. 7.15 i 7.16) dowodzą, iż skala efektów dichroizmu liniowego ($\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$) stanowi konsekwencję korelacji kierunków momentów przejść do wibracyjnych stanów wzbudzonych oraz orientacji składowej pola elektrycznego wiązek promieniowania wzbudzającego. Należy zauważyć jednakże, iż w widmach izotopomeru d_2 ($\nu_{\text{O-D}}$), zarejestrowanych w warunkach niskotemperaturowych, nie zaznacza się rozszczepienie Davydova, wynikające z zachodzenia sprzężeń pomiędzy translacyjnie nierównoważnymi cyklami mostków wodorowych [273].

Analiza widm spolaryzowanych izotopomeru d_2 kwasu fenyleno-1,3-dioctowego pozwala bezspornie stwierdzić, iż w jego sieciach przestrzennych nie można wyróżnić zbiorowości dimerów o ustalonym składzie izotopowym. Rozkład cykli $(\text{COOH})_2$ i $(\text{COOD})_2$ pozostaje bowiem losowy w ramach pojedynczych łańcuchów asocjatów molekularnych. Widma te nie wskazują ponadto na istnienie oddziaływań, angażujących łańcuchy sąsiadujące. Zachowanie spektralne w obszarze podczerwieni 1,3-PDAceA pozostaje, w jakościowym rozumieniu, zbieżne z charakteryzującym odpowiednie widma monokarboksylowych kwasów alifatycznych oraz alifatyczno-aromatycznych [115 – 118, 125 – 128].

Porównanie wartości temperatur topnienia asocjatów izotopowo czystych (h_{10}) analizowanych kwasów izomerycznych – przedłożone w tabeli 7.2 – nie prowadzi do sprzecznych wniosków z wyciągniętymi w trakcie interpretacji widm w zakresie podczerwieni, dotyczących trwałości wiązań wodorowych [292, 293].

Tabela 7.2. Temperatury topnienia kryształów podstawowych odmian izotopowych kwasów fenyleno-1,4-dioctowego oraz fenyleno-1,3-dioctowego

Izomer	Izotopomer	T_t [K]	t_t [°C]
„1,4”	h_{10}	523 – 524	250 – 251
„1,3”		398 – 407	125 – 134

7.2.5. Interpretacja wyników obliczeń numerycznych

Z racji ograniczenia źródła generowania widm do pojedynczych dimerów $(\text{COOH})_2$, teoria Maréchala-Witkowskiego pozwala oddać kluczowe elementy struktury niskotemperaturowego widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$) asocjatów h_{10} -1,4-PDAceA.

Zgodność widm empirycznych próbek poli- oraz monokrystalicznej z wygenerowanym na drodze symulacji w ramach modelu „silnego sprzężenia” potwierdza, iż badane spektroskopowo asocjaty 1,3-PDAceA wykazują zachowanie regularne. Oznacza to, że energia oddziaływań stabilizujących sieci przestrzenne asocjatów odmiany h_{10} nie pozostaje zwiększona przez udział niekonwencjonalnych sprzężeń „dalekiego zasięgu”.

Konfrontacja widm odmian izotopowych d_2 dyskutowanych związków z zarejestrowanymi dla odpowiednich próbek izotopomerów h_{10} potwierdza, iż rozcieńczenie izotopowe H/D nie modyfikuje natury oddziaływań pomiędzy mostkami. Dodatkowym tego potwierdzeniem jest zbieżność widm doświadczalnych z otrzymanymi na drodze obliczeń numerycznych.

7.2.6. Podsumowanie badań wybranych izomerycznych kwasów fenilenodioctowych

Kontrast własności spektralnych w podczerwieni wodorowych asocjatów dyskutowanego kwasu – fenyleno-1,4-dioctowego – oraz tereftalowego przynosi potwierdzenie poprawności formalizmu zaproponowanego modelu teoretycznego, służącego ilościowej interpretacji fenomenu dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”. Zjawisko to, manifestujące się poprzez skrajnie anomalne efekty izotopowe H/D, odpowiedzialne jest za determinowanie rozkładu nie samych protonów bądź deuterionów w obrębie cykli mostków, a dimerów $(\text{COOH})_2$ i $(\text{COOD})_2$.

Analiza widm próbki (KBr) d_2 -1,4-PDAceA dowodzi, że energia sieci przestrzennych nie pozostaje istotnie dodatkowo zwiększona o udział oddziaływań „dalekiego zasięgu” (drugi rząd

przybliżenia). Przerwanie ciągłości sąsiedztwa centrów π -elektronowych i cykli mostków powoduje, iż udział w globalnym mechanizmie generowania widm w podczerwieni indukowanego przez niekonwencjonalne sprzężenia wariantu oddziaływań pozostaje osłabiony.

Widma asocjatów 1,3-PDAceA ukazują, że odseparowanie zaangażowanych w tworzenie mostków grup karboksylowych od pierścieni aromatycznych stanowi czynnik silnie różnicujący własności spektralne względem charakteryzujących czysto aromatyczne kwasy dikarboksylowe.

Dyskutowany obecnie przypadek porównać można z kwasem izoftalowym. Widma (ν_{O-H}) dowodzą marginalnego udziału wariantu „ogon do głowy” oddziaływań typu Davydova. Praktycznie regularna zmienność temperaturowa widm, wraz z utrzymującą się na umiarkowanie wysokim poziomie tendencją do wymiany izotopowej H/D, przypisywana jest wpływowi czynnika strukturalnego. Stanowi on pośrednie następstwo osłabienia, w porównaniu do asocjatów kwasu izoftalowego (h_6), rezonansowego sprzężenia drgań protonowych oraz zachodzących w pierścieniach aromatycznych. W przypadku kryształów kwasu fenyleno-1,3-dioctowego, delokalizacja elektronów pozostaje ograniczona do rdzeni aromatycznych, co osłabia znacznie udział dodatkowego czynnika stabilizującego zespoły wiązań wodorowych. Za modelowe jednostki domenowe uznane mogą być pojedyncze molekuly kwasu [130].

7.3. Kwas fenyleno-1,4-dipropionowy

Wychodząc z badań homologicznych kwasów α,ω -dikarboksylowych oraz izomerycznych kwasów benzenodikarboksylowych, koniecznym jest rozwinięcie wątku, dotyczącego własności spektralnych alifatyczno-aromatycznych kwasów dikarboksylowych, których – separujące cykle mostków wodorowych od pierścieni fenylenowych – szkielety nasycone są rozbudowane.

Udowodniono, iż – obserwowane w widmach spolaryzowanych – silne sprzężenia o podłożu wibronowym, angażujące sąsiadujące cykle wiązań wodorowych, stanowią następstwo różnego od jedności rzędu wiązań C–C. Skłania to do odnalezienia układu molekularnego, łączącego strukturalne cechy kwasów bursztynowego, tereftalowego oraz fenyleno-1,4-dioctowego.

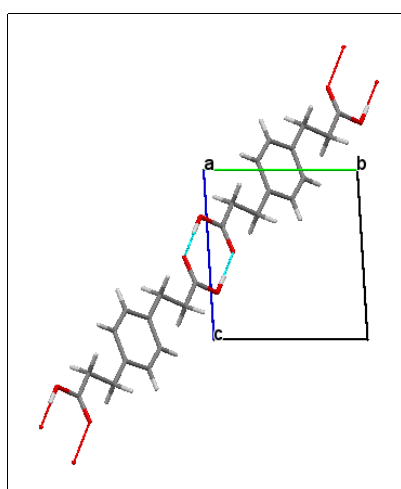
Warunek spełnia włączenie do prac badawczych kryształów molekularnych odmian izotopowych h_{14} [1,4-C₆H₄(C₂H₄COOH)₂] oraz d_2 [1,4-C₆H₄(C₂H₄COOD)₂] (wzory XXI i XXII tabeli 5.1) kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego (1,4-PDPA).

7.3.1. Struktura krystalograficzna kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego

7.3.1.1. Izotopomer h_{14} [1,4- $C_6H_4(C_2H_4COOH)_2$]

Kryształy kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego charakteryzują się niską symetrią, bowiem jedynym ich elementem symetrii jest środek symetrii (układ trójskośny).

Parametry sieci: a [Å] = 5,3648(4); b [Å] = 7,0910(4); c [Å] = 7,8389(5); α [°] = 80,846(5); β [°] = 71,039(6); γ [°] = 71,162(6); $Z = 1$. Łańcuchy molekuł leżą w płaszczyźnie bc . Rzut kryształów kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego (izotopomeru h_{14}) ilustruje rys. 7.21 [275].



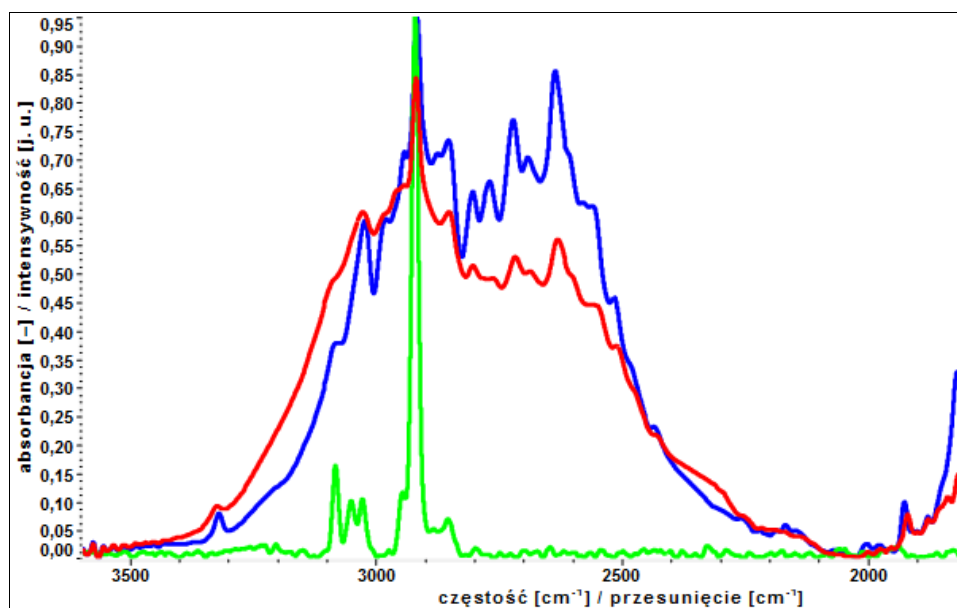
Rys. 7.21. Projekcja sieci kryształów kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego [1,4- $C_6H_4(C_2H_4COOH)_2$] względem osi a

7.3.2. Wyniki badań kryształów kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego

7.3.2.1. Analiza pasm ν_{O-H}

Ocena otrzymanych dla próbki kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego (rys. 7.22) widm prowadzi do nieoczekiwanych wniosków. Wychodząc z badań kwasów α,ω -dikarboksylowych o rozbudowanych szkieletach węglowych, jak również bazując na rezultatach prac eksperymentalnych nad kryształami izotopomeru h_{10} kwasu fenyleno-1,4-dioctowego, oczekiwać można, iż odseparowanie grup karboksylowych od centrów aromatycznych pociąga za sobą znaczne osłabienie submechanizmu sprzężeń wibronowych, zidentyfikowanych dla kryształów kwasu bursztynowego. Fakt ten manifestowałby się poprzez zwiększenie stosunków wartości względnych intensywności gałęzi wysoko- do niskoenergetycznej pasm ν_{O-H} . Analiza własności

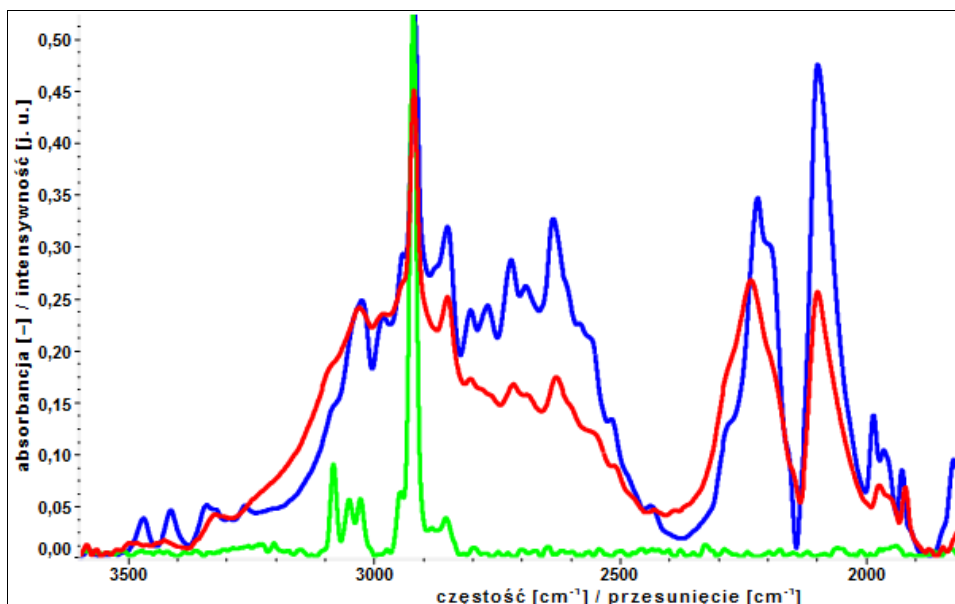
spektralnych polikryształów h_{14} -1,4-PDPA nie pozwala wykazać istnienia spodziewanego efektu. Otrzymane widma umożliwiają jednak odnaleźć pewne analogie względem zachowania asocjatów kwasu h_6 -bursztynowego (poli- i monokryształów) [129, 130].



Rys. 7.22. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) polikryształów kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$], zestawione z widmem Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, T [K] \approx 298 – zielone)

7.3.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D mostków wodorowych kryształów molekularnych kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego

Widma polikryształów kwasu d_2 -fenyleno-1,4-dipropionowego (rys. 7.23) pozwalają orzec, iż tendencja do wymiany H/D pozostaje osłabiona. Konkluzja ta odnajduje potwierdzenie na drodze porównania ich z widmami otrzymanymi dla alifatycznych oraz alifatyczno-aromatycznych kwasów dikarboksylowych. Ponadto, konfrontacja widm dwu odmian izotopowych dyskutowanego związku ujawnia podobieństwo struktur subtelnych ($\nu_{\text{O-H}}$) [129].



Rys. 7.23. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz widmo Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone) asocjatorów odmian d_2 [1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOD})_2$] i h_{14} [1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$] kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego ($W_{\text{H/D}} \approx 0,61$)

7.3.2.3. Efekty temperaturowe stwierdzone w widmach kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego

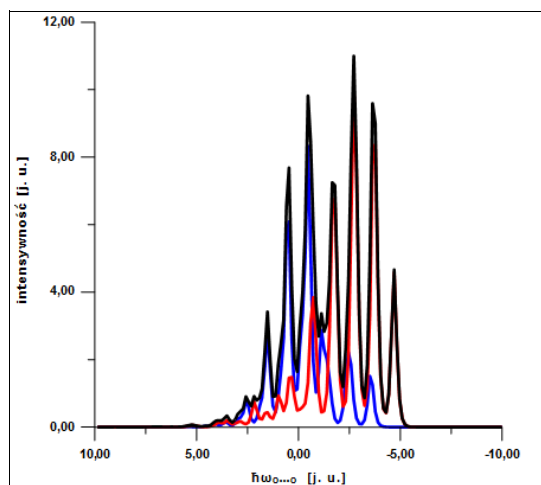
Otrzymane dla próbki h_{14} -1,4-PDPA widma w podczerwieni (rys. 7.22) charakteryzują się silną zmiennością temperaturową. Konsekwencją obniżenia temperatury ich rejestracji jest inwersja wartości stosunków intensywności gałęzi spektralnych ($\nu_{\text{O-H}}$), podobnie jak dla monokryształów kwasu h_6 -bursztynowego oraz – w mniejszym stopniu – polikryształów kwasu h_6 -tereftalowego. Ponadto, pozostaje zachowana skala zmienności temperaturowej widm odmiany d_2 (rys. 7.23). Polikryształy kwasu d_2 -bursztynowego wykazują analogiczne zachowanie spektralne w obszarze spektralnym podczerwieni [129].

7.3.3. Obliczenia numeryczne widm w podczerwieni

7.3.3.1. Izotopomer h_{14} [1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$]

Porównanie niskotemperaturowego widma empirycznego w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$) polikryształów kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego (rys. 7.22) z otrzymanym na drodze symulacji numerycznej (rys. 7.24) wskazuje, iż ilościowa interpretacja własności spektralnych nie

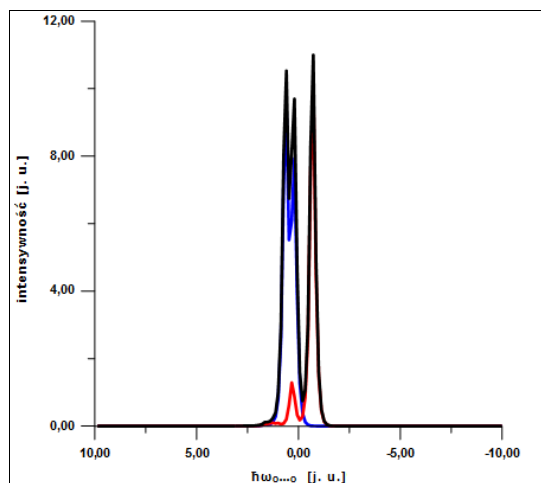
może zostać przeprowadzona w oparciu o przybliżenie pojedynczego dimeru centrosymetrycznego wiązań wodorowych.



Rys. 7.24. Widmo teoretyczne ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$) kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego $[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2]$ (KBr) ($b_{\text{H}} = 1,6$; $C_0 = 1,0$; $C_1 = -0,3$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,7$; $\Omega_{\text{O}\cdots\text{O}} [\text{cm}^{-1}] = 85,0$; gałąź krótkofalowa – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź niskoenergetyczna – pasmo „minus”, czerwone; superpozycja – pasmo czarne)

7.3.3.2. Izotopomer d_2 $[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOD})_2]$

Odtworzenie numeryczne eksperymentalnego widma niskotemperaturowego ($\nu_{\text{O-D}}$) polikryształów d_2 -1,4-PDPA (rys. 7.23) w ramach teorii „silnego sprzężenia” (rys. 7.25) nie pozostaje, w przeciwieństwie do przypadku poprzedniego (7.3.3.1), znacząco utrudnione. Symulację należy jednak interpretować w sposób rozważny, z racji obserwowanych – w zakresie częstości pasm $\nu_{\text{O-H}}$ widm izotopowo czystej odmiany – umiarkowanie silnych anomalii spektralnych.



Rys. 7.25. Wygenerowane numerycznie widmo (ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$) próbki (KBr) kwasu d_2 -fenyleno-1,4-dipropionowego $[1,4-C_6H_4(C_2H_4COOD)_2]$ w granicach modelu „silnego sprzężenia” ($b_D = 0,3$; $C_0 = 0,5$; $C_1 = -0,2$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,7$; $\Omega_{O-H} [cm^{-1}] = 85,0$; gałąź krótkofalowa – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź długofalowa – pasmo „minus”, czerwone; superpozycja gałęzi składowych – pasmo czarne)

7.3.4. Dyskusja eksperymentalnych widm kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego

Przypadek kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego traktować można jako pośredni względem kwasów bursztynowego i tereftalowego. Zaznaczające się odstępstwa od regularnego przebiegu pasm ν_{O-H} powiązać można z zachodzeniem zbieżnego jakościowo zjawiska, któremu przypisuje się anomalne zachowanie spektralne monokryształów kwasu h_6 -bursztynowego. W molekułach h_{14} -1,4-PDPA wyróżnić można zespoły sąsiadujących bezpośrednio grup metylenowych, separujących pierścienie fenylenowe i grupy karboksylowe. Zatem sądzić można, iż protony alifatyczne pozostają w stanie częściowego odszczepienia.

Potwierdzającym stosowność przyjętej wykładni argumentem pozostaje skala podstawowych efektów izotopowych H/D. Co stanowi o pośrednim zachowaniu dyskutowanego związku względem kwasów bursztynowego i tereftalowego, kryształy jego odznaczają się obniżoną tendencją do wymiany izotopowej H/D w obrębie zasocjowanych grup karboksylowych. Na gruncie przedstawionego mechanizmu dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, angażujących w pierwszym przybliżeniu sprzężenia ruchów elektronowych oraz drgania ν_{O-H} , osłabienie wydajności izotopomeryzacji H/D można wytłumaczyć poprzez obniżenie energii asocjatów w następstwie powstawania cykli $(COOD)_2$. W dyskutowanym przypadku mechanizm ten nie stanowi jednak pierwotnego źródła obserwowanych efektów. Odseparowanie pierścieni fenylenowych zespołami grup metylenowych sprzyja realizacji mechanizmu, determinującego

osłabienie wiązań C–H, czego następstwem jest powstanie *quasi*-nienasyconych wiązań C–C. Hiperkoniugacja prowadzi do uprzywilejowania sprzężeń pomiędzy cyklami wiązań wodorowych, co skutkuje jakościowym powieleniem zachowania spektralnego w podczerwieni asocjatów wodorowych kwasu h_6 -bursztynowego [129, 130].

Interpretację tę poszerza nieregularna zmienność temperaturowa widm izotopomeru h_{14} , bowiem jakościowo zgodna z charakteryzującą odpowiednie widma kwasu h_6 -tereftalowego. Jednakże praktycznie niezmienny przebieg ewolucji temperaturowej widm próbki odmiany d_2 świadczy o losowym rozkładzie cykli $(\text{COOH})_2$ bądź $(\text{COOD})_2$.

Względem czysto aromatycznych kwasów dikarboksylowych, w szczególności kwasu tereftalowego, obserwuje się obniżenie wartości temperatury topnienia kryształów molekularnych kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego (tabela 7.3). Fakt ten potwierdza poprawność kwalifikacji analizowanego obecnie związku jako przypadku pośredniego względem kwasów bursztynowego oraz tereftalowego w aspekcie zidentyfikowanych ostatnio dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” [294].

Tabela 7.3. Temperatura topnienia czystej izotopowo odmiany kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego

Izotopomer	T_t [K]	t_t [°C]
h_{14}	503	230

7.3.5. Interpretacja widm numerycznych

W świetle dyskusji widm w zakresie spektralnym podczerwieni próbek polikrystalicznych h_{14} -1,4-PDPA, narzucane przez formalizm teorii „silnego sprzężenia” podejście interpretacyjne własności spektralnych stanowi zbyt grube przybliżenie. Fakt ów uwidacznia się już na drodze analizy widma wysokotemperaturowego, którego struktura ($\nu_{\text{O-H}}$) świadczy o wyraźnym udziale oddziaływań wibronowych, angażujących zespoły cyklicznych dimerów centrosymetrycznych $(\text{COOH})_2$.

Sposobność odtworzenia na drodze symulacji (teoria Maréchala-Witkowskiego) widma polikryształów odmiany d_2 potwierdza, iż przerwanie ciągłości asocjatów homoizotopowych destabilizuje *quasi*-nienasycone centra, sprzęgające pierścienie fenylenowe oraz cykle mostków wodorowych.

7.3.6. Podsumowanie prac nad kwasem fenyleno-1,4-dipropionowym

Anomalna zmienność temperaturowa widm kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego świadczy o istnieniu oddziaływań, zidentyfikowanych pierwotnie w widmach monokryształów kwasu h_6 -bursztynowego. Mechanizm opierający się na zjawisku hiperkoniugacji pozostaje w dyskutowanym przypadku silniej zaznaczony, bowiem jakościowo zbieżne efekty spektralne uwidaczniają się w widmach polikryształów. Z drugiej strony, osiągnięta wydajność reakcji izotopomeryzacji H/D utrzymana jest na poziomie wyższym, aniżeli charakteryzującym preparaty kwasu d_2 -tereftalowego. Kooperatywne efekty dynamiczne „dalekiego zasięgu” pozostają zaznaczone pośrednio pomiędzy kwasami bursztynowym oraz tereftalowym [129, 130].

7.4. Kwas fenyleno-1,4-diakrylowy

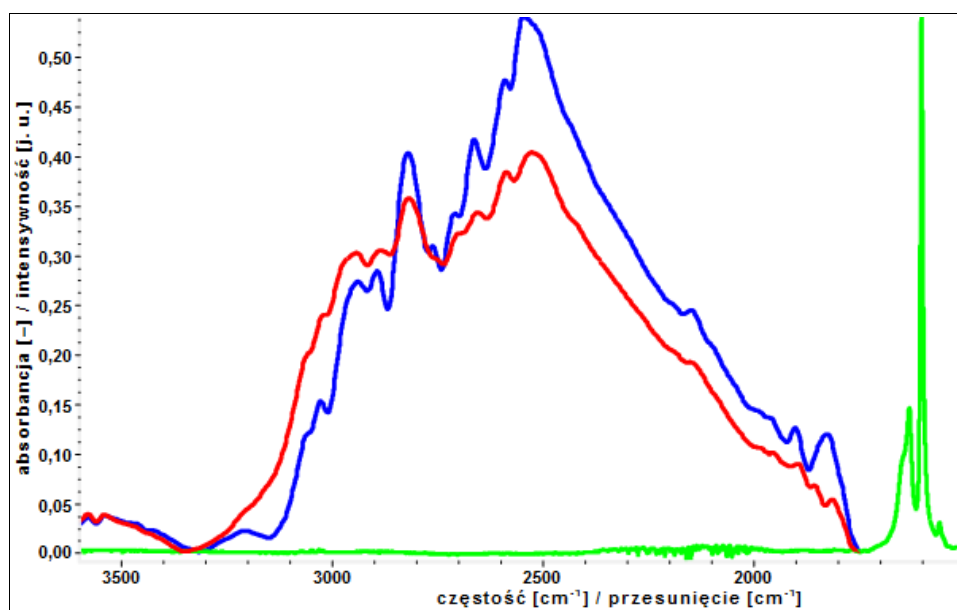
Strategia przyjęta w trakcie badań spektroskopowych w zakresie spektralnym podczerwieni, polegająca na objęciu pracami związków o charakterze alifatyczno-aromatycznym, odnajduje swą kontynuację na obecnym etapie dysertacji. Jest to uwarunkowane doniosłą wagą rezultatów ostatnich prac eksperymentalnych nad wodorowymi asocjatami (h_{14} i d_2) kryształów kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego, co z kolei indukuje konieczność dokonania głębszej weryfikacji zaproponowanego modelu teoretycznego. Wykazywanie przez nie zachowania zbliżonego do charakteryzującego kryształy kwasu bursztynowego, skłania do podjęcia analiz spektralnych związku, którego centra aromatyczne oddzielone są od grup karboksylowych właściwymi ugrupowaniami nienasyconymi. Spodziewaną tego konsekwencją spektralną winno być wyraźne wzmocnienie – względem przypadku kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego – analizowanych oddziaływań, co jakościowo zrówna zachowanie kryształów molekularnych dyskutowanego w niniejszym paragrafie pracy doktorskiej związku z tworzonymi przez asocjaty wodorowe kwasu tereftalowego.

Włączenie do badań spektroskopowych kryształów molekularnych odmian izotopowych h_{10} $[1,4-C_6H_4(C_2H_2COOH)_2]$ oraz d_2 $[1,4-C_6H_4(C_2H_2COOD)_2]$ (wzory XXIII i XXIV tabeli 5.1) kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego (1,4-PDAcrA) stanowi zamknięcie wątku, skupiającego analizy dikwasów pochodnych benzenu [129, 130].

7.4.1. Widma w podczerwieni kryształów kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego

7.4.1.1. Analiza pasm $\nu_{\text{O-H}}$

Widma wysoko- i niskotemperaturowe polikryształów kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-diakrylowego (rys. 7.26) nie pozostają, wbrew oczekiwaniom, zbieżne z otrzymanymi dla czystych izotopowo asocjatów kwasu fenyleno-1,4-dipropionowego. Własności spektralne ($\nu_{\text{O-H}}$) dyskutowanego obecnie związku pozostają jednakże, w aspekcie jakościowym, silnie zbieżne względem wykazywanych przez polikryształy kwasu h_6 -tereftalowego. Podobieństwo owe manifestuje się poprzez skrajnie anomalny rozkład intensywności gałęzi składowych pasm $\nu_{\text{O-H}}$ zarówno widm wysokotemperaturowych, jak i otrzymanych w temperaturze bliskiej wrzenia ciekłego azotu. Przypadek kwasu h_6 -tereftalowego stanowić może jedyny analog względem h_{10} -1,4-PDAcrA spośród związków dotychczas badanych spektroskopowo na potrzeby niniejszej dysertacji [130].

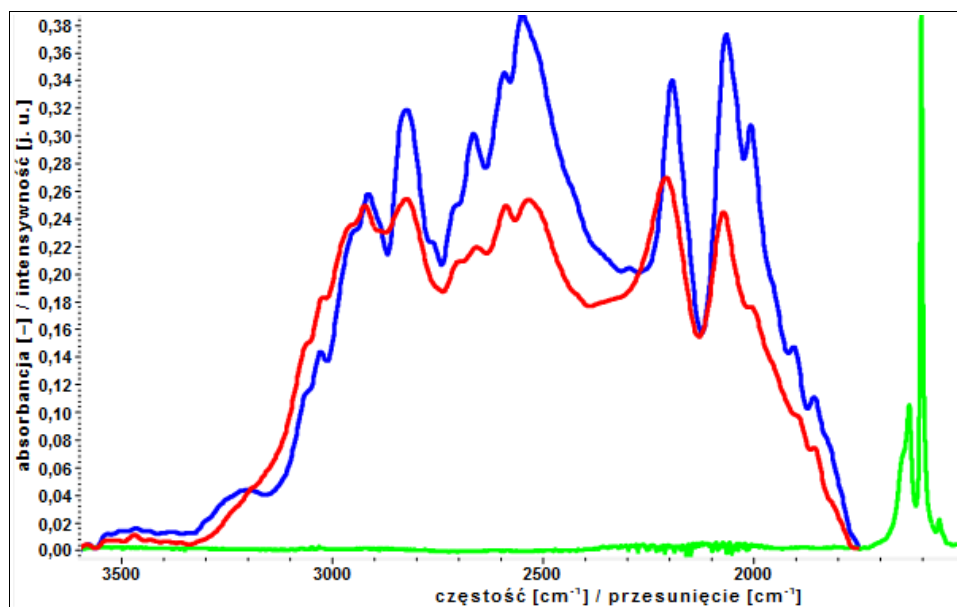


Rys. 7.26. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) oraz widmo Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, T [K] \approx 298 – zielone) polikryształów kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-diakrylowego [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_2\text{COOH})_2$]

7.4.1.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D kryształów kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego

Widma otrzymane dla próbki (KBr) kwasu d_2 -fenyleno-1,4-diakrylowego (rys. 7.27) w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$) wskazują, iż cykliczne dimery $(\text{COOH})_2$ – konstytuujące łańcuchowe asocjaty h_{10} -1,4-PDAcrA – wykazują szczególnie silną bierność na rozcieńczenie izotopowe H/D.

Obecne we wskazanych widmach pasma $\nu_{\text{O-D}}$, charakteryzujące się istotnie niskimi wartościami intensywności integralnych, pozostają jakościowo zbliżone do obecnych w widmach odpowiedniej pochodnej kwasu tereftalowego. Rozcieńczeniu izotopowemu H/D kryształów h_{10} -1,4-PDAcrA nie towarzyszy zmiana wartości stosunków intensywności gałęzi składowych pasm $\nu_{\text{O-H}}$ („szczątkowych”) [130].



Rys. 7.27. Zarejestrowane dla próbki (KBr) kwasu d_2 -fenyleno-1,4-diakrylowego $[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_2\text{COOD})_2]$ widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie), skonfrontowane z widmem Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone); preparat zawiera kryształy odmiany h_{10} $[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_2\text{COOH})_2]$ ($W_{\text{H/D}} \approx 0,60$)

7.4.1.3. Efekty temperaturowe widm kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego

Zarówno widma h_{10} -1,4-PDAcrA (rys. 7.26), jak również otrzymane dla próbki czysto izotopowej (h_6) kwasu tereftalowego, wyróżniają się skrajnie anomálną zmiennością temperaturową ($\nu_{\text{O-H}}$). Godnym uwagi jest fakt, iż praktycznie o identycznej intensywności pozostają gałęzie widm wysokotemperaturowych konfrontowanych kwasów.

Porównanie widm odmiany h_{10} kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego z zarejestrowanymi dla próbki rozcieńczonej deuteronami (rys. 7.27) pozwala orzec, iż ich ewolucja temperaturowa nie ulega osłabieniu w następstwie rozcieńczenia izotopowego H/D. Podobne zachowanie spektralne w zakresie podczerwieni wykazują asocjaty kwasu tereftalowego (h_6 i d_2) [130].

7.4.1.4. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” w kryształach molekularnych kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego

Wielopłaszczyznowa zbieżność własności spektralnych kwasów fenyleno-1,4-diakrylowego oraz tereftalowego – odmian wyczerpująco sprotonowanych – nie jest najpewniej przypadkowa. Syntetyczne rozpatrzenie obserwowanych efektów, obejmujących zmienność temperaturową widm oraz wynikające z rozcieńczenia izotopowego, pozwala stwierdzić, iż kryształy cząsteczkowe diskutowanego obecnie związku stanowią kolejny przykład realizacji nowo odkrytych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” o charakterze dynamicznym, pierwotnie zidentyfikowanych w trakcie badań spektroskopowych kryształów kwasu tereftalowego [130].

Wyznacznikiem nasilenia analizowanych oddziaływań pozostaje wartość temperatury topnienia kryształów izotopowo czystych (h_{10}), która jest porównywalna z wyznaczoną dla odpowiedniego izotopomeru kwasu tereftalowego (tabela 7.4) [295].

Tabela 7.4. Wartości temperatur topnienia czystych izotopowo kryształów kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego

Izomer	Izotopomer	T_t [K]	t_t [°C]
(2 <i>E</i> ,2' <i>E</i>)	h_{10}	628	355

Stosunkowo wysoka wartość temperatury topnienia kryształów wskazanego izomeru kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego, świadcząca o znacznej energii sieci, pozwala zrozumieć przyczynę niemożności otrzymania monokryształów, celem realizacji badań krystalograficznych. Podejmowane na przestrzeni niespełna trzech lat próby ich wyhodowania, pomimo stosowania bardzo szerokiego wachlarza rozpuszczalników – czystych oraz roztworów – kończyły się bez wyjątku fiaskiem. Fakt ten dowodzi, iż nawet w trakcie powolnej ewakuacji rozpuszczalników szybkość powstawania zarodków krystalizacyjnych prowadzi do niepożądanego narastania kryształitów. Zachowanie to można ponadto interpretować przez pryzmat obecności wiązań podwójnych, determinujących kątową orientację asocjatów, utrudniającą krystalizację.

7.4.2. Interpretacja widm kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego

Widma wysoko- oraz niskotemperaturowe próbki polikrystalicznej izotopowo czystej odmiany 1,4-PDAcrA – h_{10} (rys. 7.26) – pozwalają przypisać obserwowane efekty spektralne w zakresie podczerwieni (ν_{O-H}) złożonym sprzężeniom wibronowym, zidentyfikowanym

w następstwie badań kryształów kwasu h_6 -tereftalowego.

Analizowane asocjaty, w ujęciu formalizmu przyjętego modelu, można rozpatrywać jako superdimery pierwszego rzędu. Domeny ich składają się z dwu cykli $(\text{COOH})_2$, a oddziaływania między nimi, realizowane poprzez sprzężenia za pośrednictwem elektronów zdelokalizowanych, uważać należy za kluczowy czynnik, odpowiedzialny za generowanie widm w zakresie podczerwieni. Należy przy tym rozumieć, na mocy sensu fizycznego wyrażenia (6.27) przedłożonego modelu teoretycznego (6.2.4), iż zaangażowanymi w analizowane oddziaływania dynamiczne kooperatywne „dalekiego zasięgu” pozostają centra π -elektronowe, złożone ze sprzężonych – poprzez wiązania nienasycone – pierścieni aromatycznych.

W świetle przedstawionej argumentacji wydaje się jednakże adekwatnym ujęcie w sposób jawny dwu rodzajów drgań $\nu_{\text{C-H}}$, wnoszących dodatkowy wkład stabilizujący asocjaty perprotonowane. Interpretacja w ramach przybliżenia superdimeru drugiego rzędu pozwala odnaleźć związek pomiędzy składem izotopowym cykli mostków a tendencją do izotopomeryzacji H/D. Sąsiedztwo cykli $(\text{COOD})_2$ oraz aromatycznych centrów, w obrębie których deuterony są nieobecne, destabilizuje asocjaty modelowe. Energii układu heteroizotopowego nie może wówczas opisywać warunek (6.29).

Obniżona tendencja do wymiany izotopowej H/D w obrębie cykli mostków zasocjowanych cząsteczek analizowanego związku, na co wskazują widma d_2 -1,4-PDAcrA (rys. 7.27), stanowi konsekwencję istnienia dodatkowego wkładu do całkowitej energii sieci, wynikającego z zachowania homoizotopowego składu asocjatów wyodrębnionych domen. Istota owego problemu koncentruje się wokół zagadnienia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” [130].

7.4.3. Podsumowanie prac badawczych

Silnie osłabiona tendencja do wymiany izotopowej H/D kryształów izotopowo czystej odmiany (h_{10}) kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego wynika z wibronowego charakteru oddziaływań, zachodzących w obrębie modelowych zespołów (domen) zasocjowanych wodorowo. Ich intensywność pozostaje zwiększona w tym szczególnym przypadku, gdy rozpatrywane asocjaty pozostają izotopowo homogeniczne, to jest zasocjowane grupy karboksylowe pozostają wyczerpująco sprotonowane. Warunek ten jest w niniejszych badaniach koniecznym i wystarczającym, z racji posługiwania się preparatem odmiany h_{10} .

Warunek ten pozwala utrzymać wkład do całkowitej energii sieci przestrzennych kryształów

wnoszony przez dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu”, angażujące drgania $\nu_{\text{O-H}}$ oraz $\nu_{\text{C-H}}$. Należy podkreślić, iż za rozszerzone rdzenie π -elektronowe można traktować ugrupowania nienasycone, pozostające w sąsiedztwie pierścieni fenylenowych [130].

7.5. Badania własności spektralnych kryształów monocyklicznych kwasów dikarboksylowych

Rezultaty badań spektralnych w zakresie podczerwieni kwasów dikarboksylowych o różnorodnej konstytucji ujawniają skalę dynamicznych efektów kooperatywnych „dalekiego zasięgu”. Odaromatyzowanie asocjatów wodorowych kwasu tereftalowego powoduje ich silne osłabienie (kwas cykloheksano-1,4-dikarboksylowy). Podobne następstwa niesie z sobą odseparowanie cykli $(\text{COOH})_2$ od pierścieni fenylenowych. Należy podkreślić, iż nie obserwuje się znacznej gradacji – jak miało to miejsce w przypadku kryształów kwasów tereftalowego oraz ftalowego – badanych efektów w widmach izomerycznych kwasów fenylendioktowych. Zwiększenie dystansu pomiędzy cyklami mostków wodorowych i centrami aromatycznymi wpływa na praktyczną dezaktywację analizowanych efektów spektralnych. Sąsiedztwo dwu grup metylenowych (kwas fenyleno-1,4-dipropionowy) sprzyja jednakże realizacji mechanizmu, zidentyfikowanego pierwotnie dla kryształów kwasu bursztynowego. Obserwuje się bowiem zachowanie, wskazujące na nieznaczne osłabienie wiązań C–H. Zastąpienie grup metylenowych centrami nienasyconymi (kwas fenyleno-1,4-diakrylowy) rzutuje na nasilenie dynamicznych efektów kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, poprzez uprzywilejowanie w nich zaangażowania rozległych obszarów delokalizacji chmur elektronowych.

Zidentyfikowane prawidłowości otwierają drogę do badań dikarboksylowych kwasów aromatycznych, bazujących na pierścieniach skondensowanych.

8. Policykliczne aromatyczne kwasy dikarboksylowe

Wychodząc z badań kryształów kwasu tereftalowego, cząsteczki którego tworzą dimery o wysokiej symetrii, spodziewanym pozostaje obserwować efekty spektralne o co najmniej zbliżonym stopniu nasilenia w widmach w podczerwieni kwasów dikarboksylowych, których centra aromatyczne są bardziej rozbudowane.

Różnorodność struktur izomerycznych pozwala oczekiwać gradacji efektów spektralnych, determinowanej symetrią asocjatów, w tym względnym położeniem grup funkcyjnych. Anomalia spektralne winny korelować z fenomenami natury fizykochemicznej. Trudnotopliwość oraz ograniczenie rozpuszczalności w polarnych rozpuszczalnikach, charakteryzujące asocjaty kwasów tereftalowego oraz fenyleno-1,4-diakrylowego, stanowią niezawodne kryteria oceny natężenia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” w układach wiązań wodorowych.

8.1. Kwasy naftalenodikarboksylowe

Anomalne efekty spektralne, związane z rozcieńczeniem izotopowym H/D, ujawniają, iż widma w zakresie podczerwieni związanych cyklicznymi dimerami związków rozpatrywać należy jako elektronowo-oscyłacyjne. Przewidywane, a następnie potwierdzone doświadczalnie, konsekwencje bliskiego sąsiedztwa rozległych centrów nukleofilowych oraz cyklicznych dimerów centrosymetrycznych wiązań wodorowych, które wyróżnić można w cząsteczkach związku uprzednio dyskutowanego, pozwalają otworzyć nowy wątek badawczy. Obejmować on będzie kwasy dikarboksylowe, stanowiące derywaty naftalenu (wzory XXV – XXXVIII tabeli 5.1). Wyniki dokumentujące badania ich izotopowo rozcieńczonych deuteronomi kryształów molekularnych zaprezentowane zostaną tytułem oddzielnych punktów.

Związkiem inicjującym niniejszy segment badań jest kwas naftaleno-1,3-dikarboksylowy (1,3-NDA). Pracami eksperymentalnymi objęto odmiany izotopowe h_8 [1,3-C₁₀H₆(COOH)₂] i d_2 [1,3-C₁₀H₆(COOD)₂] (wzory XXV oraz XXVI tabeli 5.1) wybranego izomeru. Jakościowe podobieństwo własności w rzeczonym aspekcie pozwala skorelować zarejestrowane w podczerwieni widma z zarejestrowanymi dla kryształów molekularnych izotopomerów perprotonowanego – h_8 [1,6-C₁₀H₆(COOH)₂] – oraz izotopowo rozcieńczonego deuteronomi – d_2 [1,6-C₁₀H₆(COOD)₂] – kwasu naftaleno-1,6-dikarboksylowego (1,6-NDA) (wzory XXVII oraz XXVIII tabeli 5.1).

Specyficznie odmienne zachowanie spektralne trzech spośród analizowanych kwasów naftalenodikarboksylowych skłania do przedyskutowania z osobna widm asocjatów kwasu naftaleno-1,5-dikarboksylowego (1,5-NDA), których niniejszy ustęp poświęcony pozostaje interpretacji oraz dyskusji własności spektralnych izotopomerów h_8 [$1,5\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] oraz d_2 [$1,5\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$] (wzory XXIX i XXX tabeli 5.1). Segment drugi przybliża ponadto rezultaty prac doświadczalnych nad kryształami odmian h_8 [$1,7\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] oraz d_2 [$1,7\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$] kwasu naftaleno-1,7-dikarboksylowego (1,7-NDA) (wzory XXXI oraz XXXII tabeli 5.1). Kwas naftaleno-2,6-dikarboksylowy (2,6-NDA) jest trzecim związkiem, spośród przynależnych do rozpatrywanej grupy. Badaniami objęto kryształy jego izotopomerów h_8 [$2,6\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] oraz d_2 [$2,6\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$] (wzory XXXIII i XXXIV tabeli 5.1).

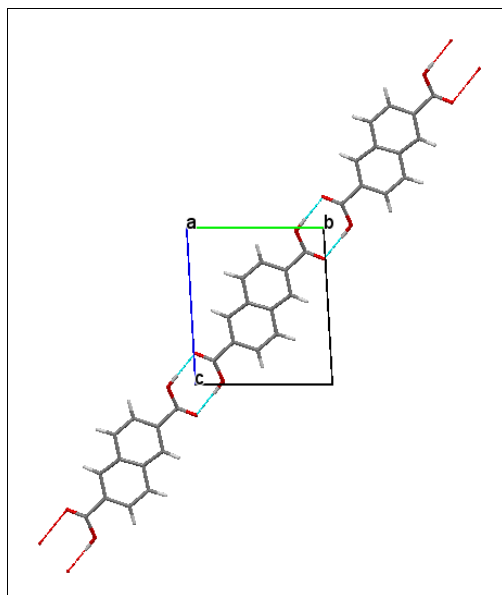
Rzeczony, nieregularne zachowanie spektralne w podczerwieni charakteryzuje asocjaty wodorowe odmian izotopowych h_8 [$1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] oraz d_2 [$1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$] kwasu naftaleno-1,4-dikarboksylowego (1,4-NDA) (wzory XXXV i XXXVI tabeli 5.1). Analogiczne, silnie odbiegające od przewidywanych, własności spektralne wykazują kryształy izotopomerów h_8 [$2,3\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] i d_2 [$2,3\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$] kwasu naftaleno-2,3-dikarboksylowego (2,3-NDA) (wzory XXXVII oraz XXXVIII tabeli 5.1) [130].

8.1.1. Struktury krystalograficzne

8.1.1.1. Izotopomery h_8 [$x\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$ (x : 2,6; 1,4)]

Kryształy molekularne kwasu h_8 -naftaleno-2,6-dikarboksylowego jako jedyny element symetrii posiadają środek symetrii (układ trójskośny).

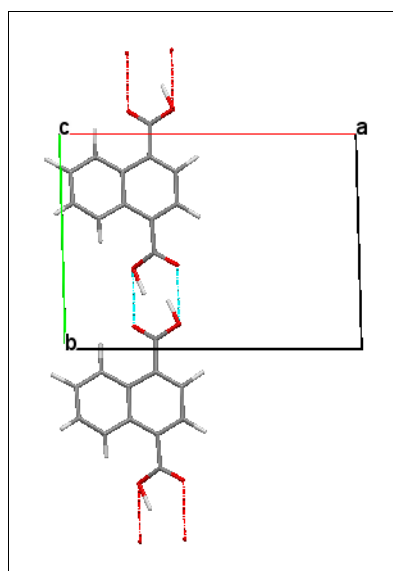
Parametry sieciowe reprezentatywnych kryształów: a [Å] = 3,7061(8); b [Å] = 7,4688(14); c [Å] = 8,5352(22); α [°] = 86,62(2); β [°] = 85,49(2); γ [°] = 87,99(2); Z = 1. Asocjaty, których dimery $(\text{COOH})_2$ oraz pierścienie aromatyczne są koplanarne, zorientowane są równolegle względem ściany krystalograficznej bc . Projekcję sieci przestrzennej kryształów molekularnych kwasu naftaleno-2,6-dikarboksylowego (izotopomeru h_8) ilustruje rys. 8.1 [277].



Rys. 8.1. Rzut sieci przestrzennej kryształów kwasu h_8 -naftaleno-2,6-dikarboksylowego [$2,6\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$]

Zasocjowane wodorowo cząsteczki kwasu h_8 -naftaleno-1,4-dikarboksylowego tworzą kryształy układu trójskośnego, posiadające środek symetrii.

Parametry przestrzenne reprezentatywnych kryształów: a [Å] = 13,309(8); b [Å] = 9,591(2); c [Å] = 3,709(3); α [°] = 97,38(2); β [°] = 80,56(2); γ [°] = 89,67(2); $Z = 2$. Spajane cyklami wiązań wodorowych asocjaty, charakteryzujące się niekoplanarną orientacją dimerów $(\text{COOH})_2$ oraz pierścieni naftylenowych, leżą zgodnie z kierunkiem [010]. Projekcję sieci kryształów kwasu naftaleno-1,4-dikarboksylowego (izotopomeru h_8) przedstawiono na rys. 8.2 [276].



Rys. 8.2. Projekcja sieci kryształów cząsteczkowych kwasu h_8 -naftaleno-1,4-dikarboksylowego [$1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$]

Otrzymanie odpowiednich do badań strukturalnych monokryształów pozostałych pięciu izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych przedstawia znaczne wyzwanie. Podobnie jak stwierdzono dla przypadku kwasu fenyleno-1,4-diakrylowego (7.4.1.4), energie sieci przestrzennych wybranych kwasów pochodnych naftalenu są znaczne. Należy podkreślić, iż samo otrzymanie badanych w niniejszej pracy kwasów, których struktur krystalograficznych – pomimo wielomiesięcznych zabiegów, polegających na poszukiwaniu optymalnych składów sporządzanych roztworów dwu- oraz wieloskładnikowych, w tym modyfikacji warunków ich przechowywania w trakcie ewakuacji rozpuszczalników – nie udało się ustalić (związki XXV, XXVII, XXIX, XXXI oraz XXXVII w tabeli 5.1), wiązało się z przedsięwzięciem nierutynowych syntez (5.1.2).

Dwugąłęziowa struktura zarejestrowanych widm pozwala oczekiwać, iż analizowane kwasy, dla których nie wyznaczono struktur krystalograficznych, tworzą łańcuchy stabilizowane cyklicznymi dimerami centrosymetrycznymi wiązań wodorowych.

8.1.2. Dane ^1H oraz ^{13}C NMR

8.1.2.1. Izotopomery h_8 [$x\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$ (x : 1,3; 1,6; 1,5; 1,7; 2,3)]

Dane pochodzące z eksperymentów NMR:

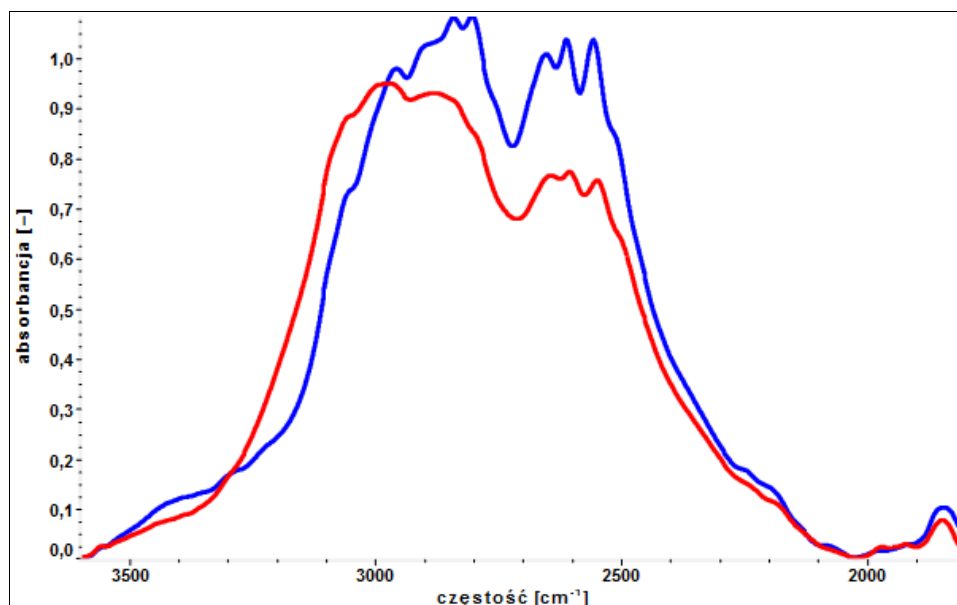
- 1,3- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$:
 - ^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ (ppm): 8,92 (d, ^1H , $J = 8$ Hz); 8,81 (s, ^1H); 8,60 (s, ^1H); 8,24 (d, ^1H , $J = 8$ Hz); 7,79 (t, ^1H , $J = 8$ Hz); 7,69 (t, ^1H , $J = 8$ Hz).
 - ^{13}C NMR (d_6 -DMSO), δ (ppm): 168,5; 167,2; 135,5; 133,5; 132,9; 130,7; 130,4; 129,4; 128,6; 127,5; 127,4; 126,0.
- 1,6- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$:
 - ^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ (ppm): 13,25 (bs, ^2H); 8,96 (d, ^1H); 8,69 (s, ^1H); 8,37 (d, ^1H); 8,28 (d, ^1H); 8,11 (d, ^1H); 7,69 (t, ^1H).
 - ^{13}C NMR (d_6 -DMSO), δ (ppm): 168,8; 167,6; 134,9; 133,3; 133,1; 132,5; 131,6; 128,7; 128,2; 127,2; 126,4; 126,3.
- 1,5- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$:
 - ^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ (ppm): 13,32 (bs, ^2H); 9,04 (d, ^2H); 8,17 (d, ^2H); 7,72 (t, ^2H).
 - ^{13}C NMR (d_6 -DMSO), δ (ppm): 169,2; 131,4; 130,4; 130,1; 129,2; 126,9;

- 1,7- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$:
 - ^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ (ppm): 13,3 (bs, ^2H); 9,59 (s, ^1H); 8,25 (d, ^1H); 8,23 (d, ^1H); 8,12 (d, ^1H); 8,05 (d, ^1H); 7,73 (t, ^1H).
 - ^{13}C NMR (d_6 -DMSO), δ (ppm): 168,7; 167,9; 135,8; 133,2; 131,1; 130,3; 129,9; 129,5; 129,4; 128,7; 127,7; 125,9.
- 2,3- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$:
 - ^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ (ppm): 8,30 (s, ^2H); 8,09 ($AA'BB'$, ^2H); 7,66 ($AA'BB'$, ^2H); 6,1 (bs, ^2H).
 - ^{13}C NMR (d_6 -DMSO), δ (ppm): 169,2; 133,2; 130,3; 129,5; 128,9; 128,8.

8.1.3. Widma izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych

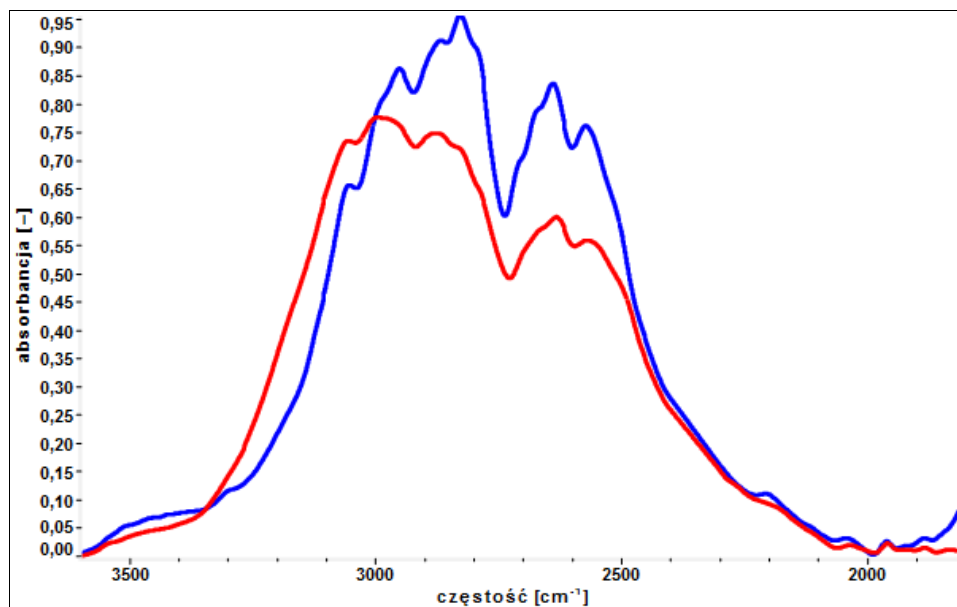
8.1.3.1. Analiza struktur pasm $\nu_{\text{O-H}}$

Ocena wysoko- oraz niskotemperaturowych widm w zakresie podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$) polikryształów kwasu h_8 -naftaleno-1,3-dikarboksylowego (rys. 8.3) pozwala odnaleźć podobieństwo względem odpowiednich widm kwasów bursztynowego i tereftalowego [129, 130].



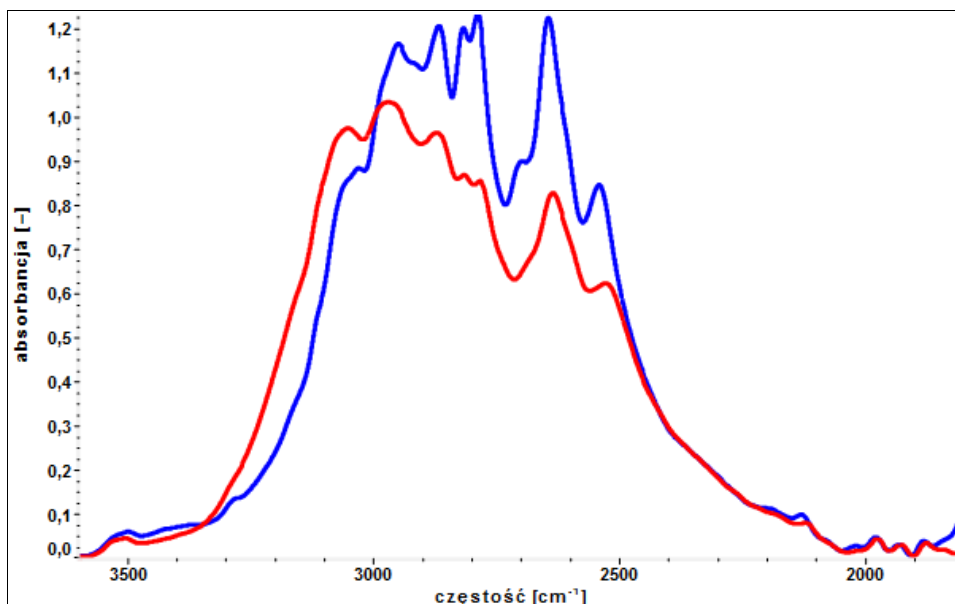
Rys. 8.3. Otrzymane w zakresie podczerwieni widma ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) polikrystalicznej próbki kwasu h_8 -naftaleno-1,3-dikarboksylowego [$1,3\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$]

Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$) polikryształów kwasu h_8 -naftaleno-1,6-dikarboksylowego (rys. 8.4) charakteryzują się ścisłym podobieństwem względem otrzymanych dla odpowiedniej próbki 1,3-NDA. Uwagę zwraca silna zbieżność struktur subtelnych analizowanych pasm, jak i zachowanie ich nisko- oraz wysokoenergetycznych gałęzi składowych.



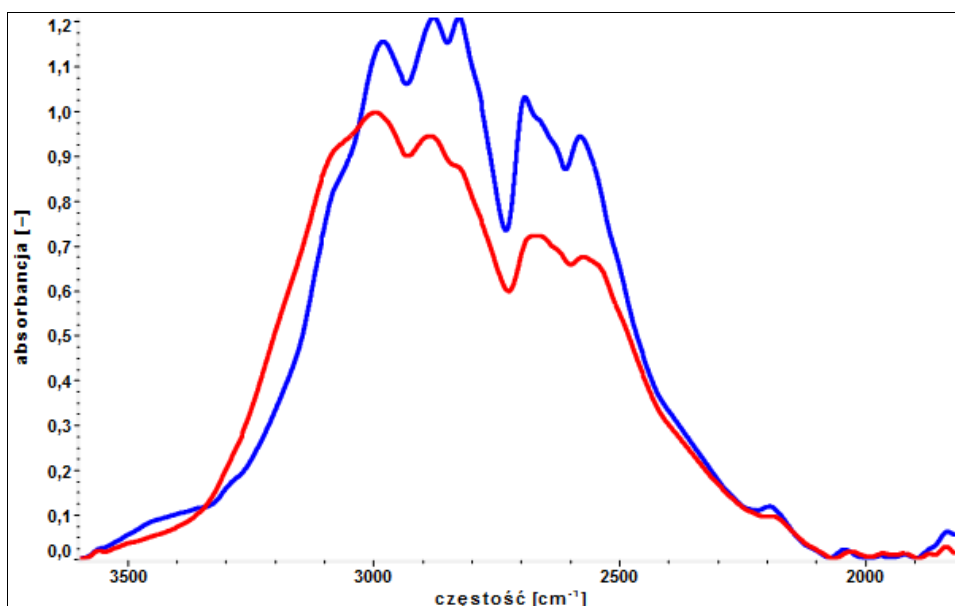
Rys. 8.4. Widma w obszarze podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) polikryształów kwasu h_8 -naftaleno-1,6-dikarboksylowego [$1,6\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$]

Otrzymane dla próbki (KBr) kwasu h_8 -naftaleno-1,5-dikarboksylowego widma (rys. 8.5) w obszarze podczerwieni, obejmujące zakres częstości drgań $\nu_{\text{O-H}}$, w nieznacznym jedynie stopniu zdradzają podobieństwo względem zarejestrowanych dla próbek izotopowo czystych izomerów, wskazanych tytułem poprzedniego akapitu. Wynika to przede wszystkim z silniej wykształconych struktur subtelnych rozpatrywanych widm niskotemperaturowych. Zwraca ponadto uwagę, pod względem kryterium rozkładu intensywności gałęzi składowych, zbieżność z widmami próbki polikrystalicznej kwasu h_6 -izoftalowego.



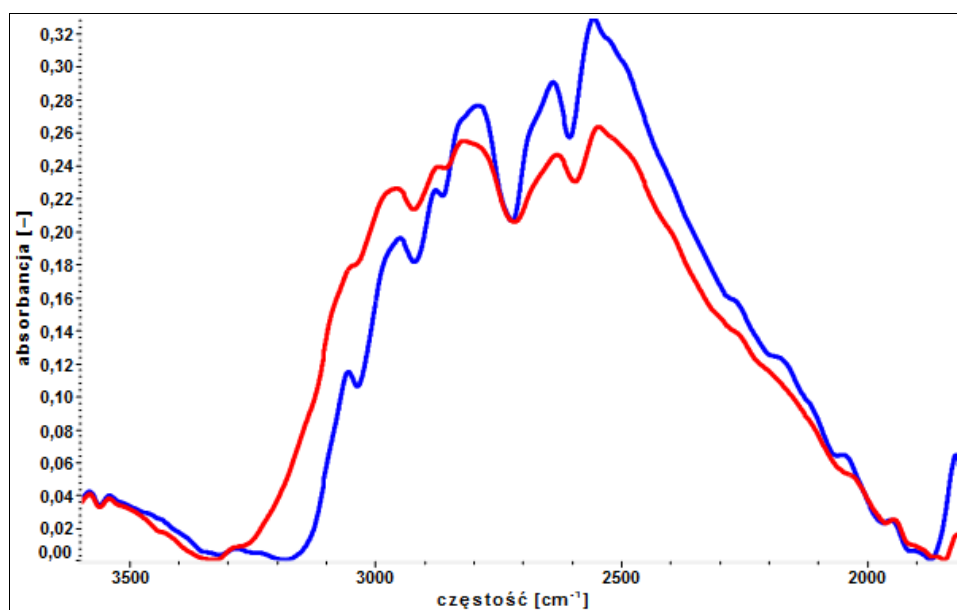
Rys. 8.5. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) polikrystalicznej próbki kwasu h_8 -naftaleno-1,5-dikarboksylowego [$1,5\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$]

Otrzymane dla polikryształów kwasu h_8 -naftaleno-1,7-dikarboksylowego widma (rys. 8.6) wysoko- i niskotemperaturowe ($\nu_{\text{O-H}}$) zdradzają podobieństwo w stosunku do zarejestrowanych dla pozostałych izomerów. Szczególnie zbliżone pozostają względem widm próbek (h_8) 1,3-NDA oraz 1,6-NDA. Obecność gałęzi długofalowych pasm $\nu_{\text{O-H}}$, o względnie niskich wartościach intensywności, pozwala porównać ich widma z uzyskanymi dla kwasów α,ω -dikarboksylowych.



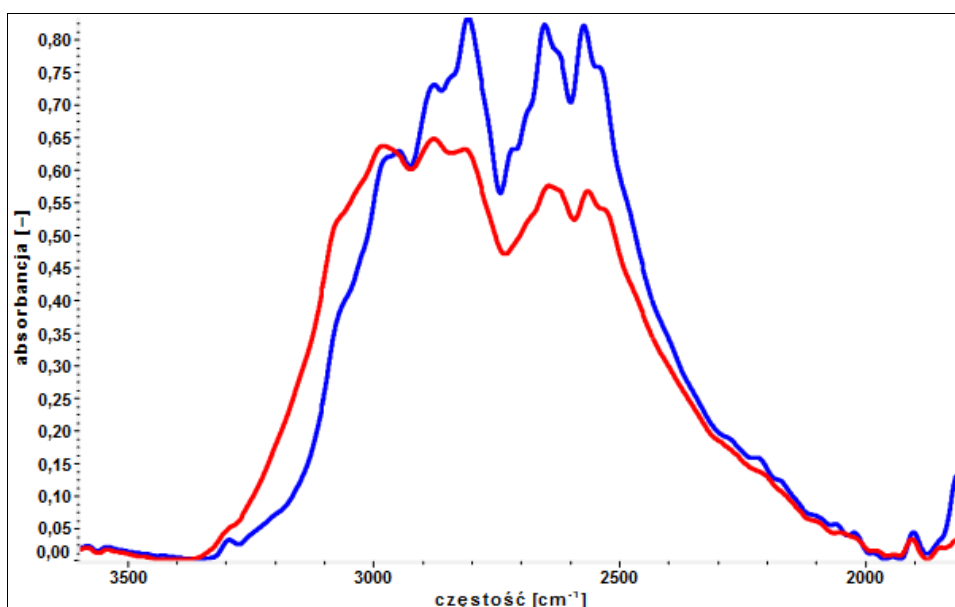
Rys. 8.6. Otrzymane w podczerwieni widma ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) próbki (KBr) kwasu h_8 -naftaleno-1,7-dikarboksylowego [$1,7\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$]

Otrzymane w warunkach wysokotemperaturowych widmo ($\nu_{\text{O-H}}$) próbki polikrystalicznej kwasu h_8 -naftaleno-2,6-dikarboksylowego (rys. 8.7) zdradza bardzo silne podobieństwo jakościowe, poprzez obecność gałęzi długofalowej o znacznej intensywności, względem zarejestrowanych dla izotopowo czystych próbek polikrystalicznych kwasów tereftalowego oraz fenyleno-1,4-diakrylowego. Słabiej zaznaczoną zbieżność obserwuje się wobec widma odpowiedniej próbki kwasu naftaleno-1,4-dikarboksylowego. Wraz ze spadkiem temperatury wskazana gałąź podlega dalszej intensyfikacji. Analogiczne zachowanie w analizowanym aspekcie nie pozostaje stwierdzone na drodze konfrontacji z widmami pozostałych, izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych [130].



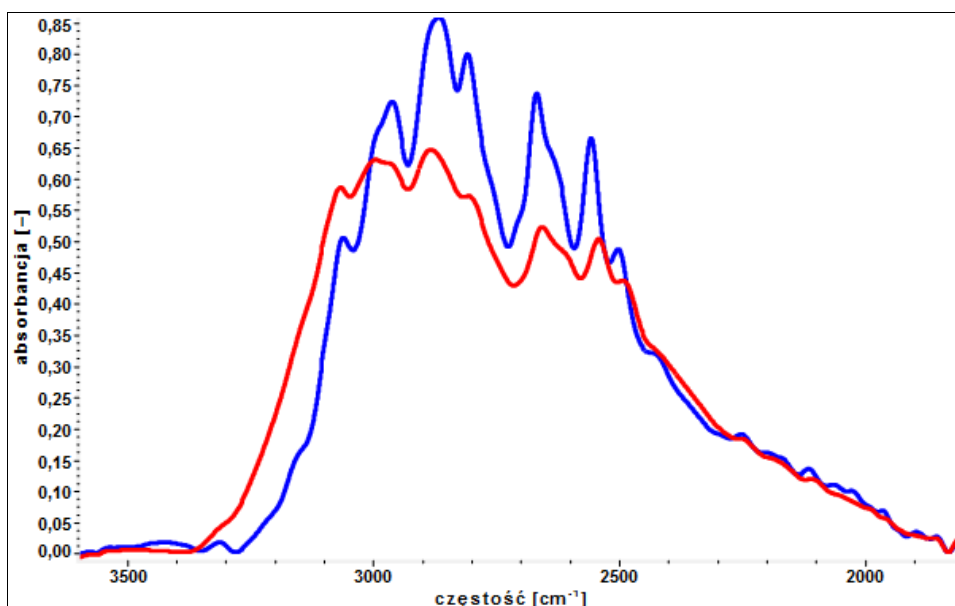
Rys. 8.7. Otrzymane w obszarze podczerwieni widma ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) próbki polikrystalicznej kwasu h_8 -naftaleno-2,6-dikarboksylowego [$2,6\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$]

Widmo wysokotemperaturowe ($\nu_{\text{O-H}}$) odmiany h_8 kwasu naftaleno-1,4-dikarboksylowego (rys. 8.8) pozostaje jakościowo bardzo zbliżone do otrzymanego dla odpowiedniego izotopomeru 1,3-NDA. Wykazywane w temperaturze pokojowej przez asocjaty h_8 -1,4-NDA własności spektralne w podczerwieni przyrównać można do manifestowanych przez kwasy bursztynowy, tereftalowy oraz fenyleno-1,4-diakrylowy [129, 130].



Rys. 8.8. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) próbki polikrystalicznej kwasu h_8 -naftaleno-1,4-dikarboksylowego [$1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$]

Zarejestrowane dla próbki (KBr) kwasu h_8 -naftaleno-2,3-dikarboksylowego widma podczerwone (rys. 8.9) pozostają jakościowo analogiczne względem otrzymanych dla próbki kwasu h_6 -ftalowego. Obserwowane w obszarze częstości drgań $\nu_{\text{O-H}}$ zachowanie gałęzi spektralnych, w tym specyfika ich struktur subtelnych, nie jest charakterystyczne dla wykazywanego przez asocjaty (h_8) izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych [130].



Rys. 8.9. Zarejestrowane dla polikrystalicznej próbki kwasu h_8 -naftaleno-2,3-dikarboksylowego [$2,3\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] widma w zakresie spektralnym podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie)

Reasumując, obserwowaną zmienność pasm widm analizowanych kwasów naftalenodikarboksylowych przypisać należy gradacji oddziaływań elektronowych, co z kolei stanowi naturalną konsekwencję różnic populacji gęstości ładunków w obrębie centrów aromatycznych.

8.1.3.2. Wydajność podstawienia izotopowego H/D

Problematyka niniejszego rozdziału koncentruje się wokół zachowania w zakresie spektralnym podczerwieni siedmiu izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych. Kryształy molekularne owych związków wykazują ekstremalnie silne zróżnicowanie podatności na wymianę izotopową H/D w obrębie dimerów wiązań wodorowych, co pozwala przyporządkować je do trzech grup (tabela 8.1).

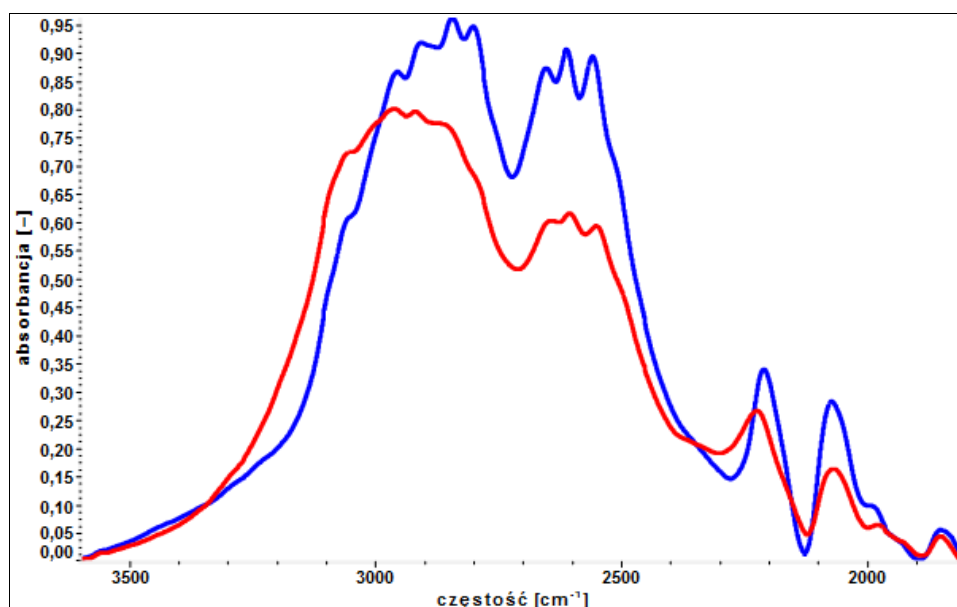
Tabela 8.1. Podatność mostków cykli (COOH)₂ kwasów naftalenodikarboksylowych na wymianę izotopową H/D

Wydajność izotopomeryzacji H/D kryształów kwasów naftalenodikarboksylowych		
niska	umiarkowana	wysoka
„1,3”	„1,5”	„1,4”
„1,6”	„1,7”	„2,3”
	„2,6”	

8.1.3.3. Efekty podstawienia izotopowego H/D. Kryształy pasywne na wymianę H/D

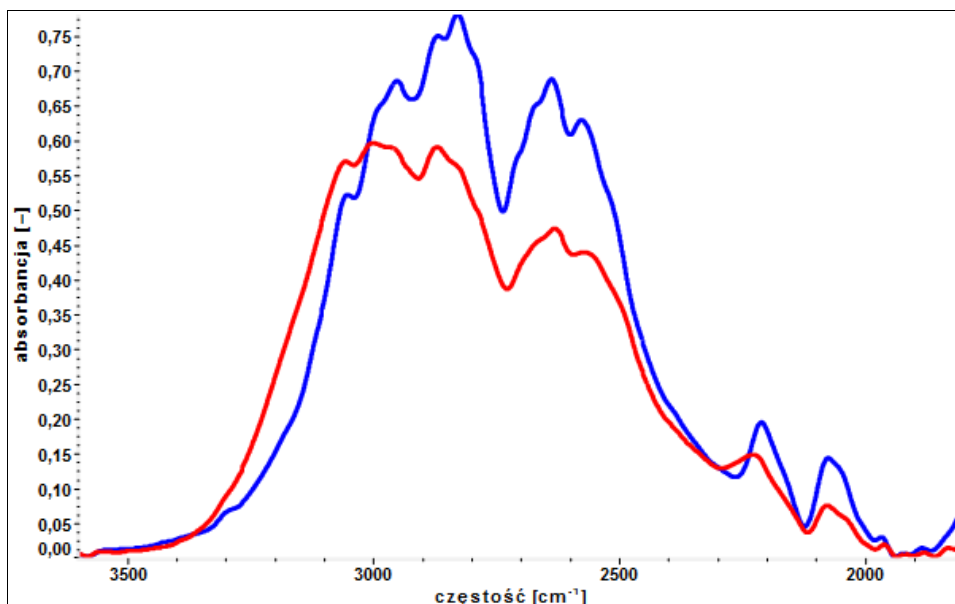
Do pierwszej grupy związków zaliczyć należy wykazujące bardzo ograniczoną tendencję do wymiany, w warunkach standardowych (5.2.1.1), protonów na deuterony grup funkcyjnych. Zachowanie to pozostaje silniej zaznaczone niż dla asocjatów kwasu *h*₆-tereftalowego.

Badane spektroskopowo kryształy *h*₈-1,3-NDA wykazują skrajnie nieregularne zachowanie w następstwie rozcieńczenia izotopowego H/D. Fakt ten poświadcza korelacja widm izotopomeru *h*₈ (rys. 8.3) oraz odmiany *d*₂ (rys. 8.10). Widma te wskazują bowiem na wykazywanie przez izotopowo czyste asocjaty drastycznie niskiej podatności na wymianę protonów scyklizowanych grup funkcyjnych. Zjawisko podobne obserwowano na drodze preparatyki kwasu *d*₂-tereftalowego.



Rys. 8.10. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) próbki kwasu d_2 -naftaleno-1,3-dikarboksylowego $[1,3\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2]$; polikryształy izotopomeru h_8 $[1,3\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2]$ charakteryzują się drastycznie niską podatnością na podstawienie izotopowe H/D ($W_{\text{H/D}} \approx 0,19$)

Ponadto, asocjaty wodorowe h_8 -1,6-NDA podobnie charakteryzują się skrajnie niską podatnością na wymianę izotopową H/D w obrębie cykli $(\text{COOH})_2$. Dowód tego stanowi obecność w analizowanych widmach w zakresie spektralnym podczerwieni (rys. 8.11) nieintensywnych pasm, będących atrybutami spektralnymi drgań rozciągających wiązania O–D. Wymienione związki bez wątpienia sklasyfikować można jako słabiej podatne na rozcieńczenie izotopowe H/D niż kwas tereftalowy (h_6). Paradoksalnie, w toku badań kryształy kwasu tereftalowego pierwotnie były uważane za wykazujące granicznie słabą tendencję do uczestnictwa w dyskutowanym obecnie procesie.

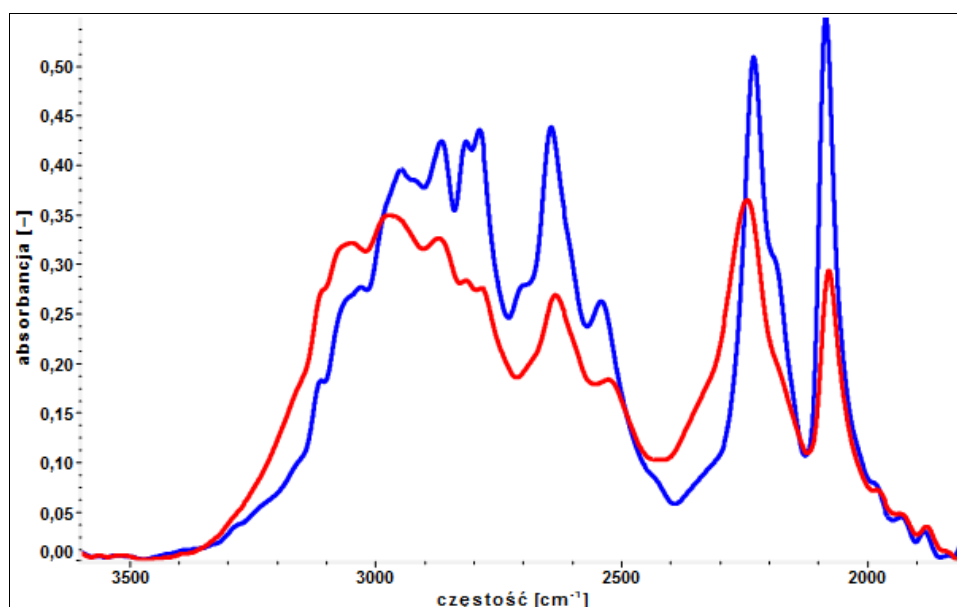


Rys. 8.11. Uzyskane w podczerwieni widma ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 77 – niebieskie) próbki kwasu d_2 -naftaleno-1,6-dikarboksylowego $[1,6\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2]$; widma świadczą o skrajnie silnej tendencji do zachowania niezmiennego składu izotopowego H/D przez asocjaty odmiany h_8 $[1,6\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2]$ ($W_{\text{H/D}} \approx 0,14$)

8.1.3.4. Efekty podstawienia izotopowego H/D. Izomery umiarkowanie podatne na wymianę H/D

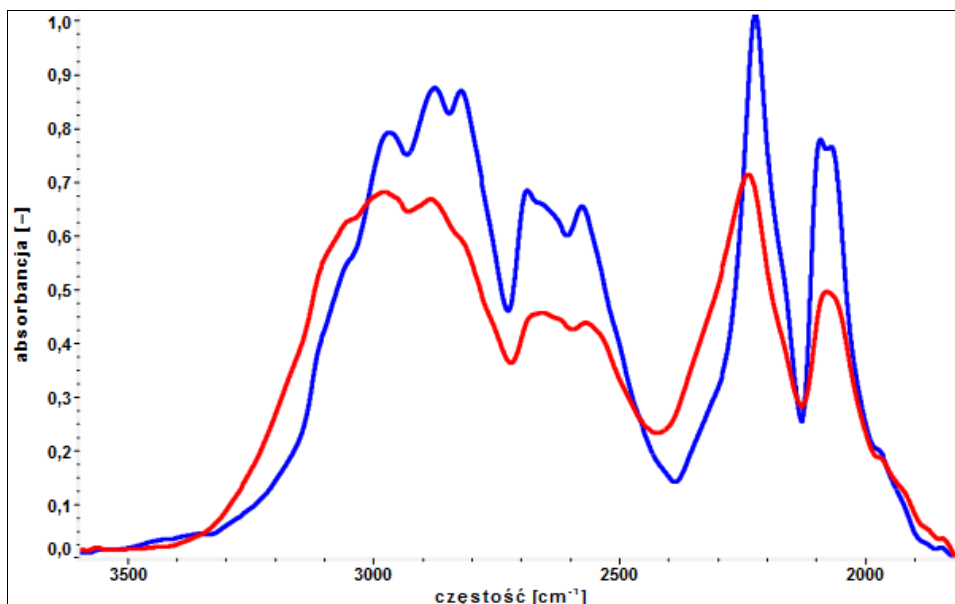
Skrajnie anomalne zachowanie spektralne dwu wskazanych związków pozwala przypuszczać, iż wszczęty wątek badawczy może przyczynić się do zidentyfikowania nowych mechanizmów generowania widm w zakresie podczerwieni zasocjowanych łańcuchowo układów, stabilizowanych cyklicznymi dimerami wiązań wodorowych. Wydaje się przez to słusznym poddać analizom własności tych spośród kwasów naftalenodikarboksylowych, których protony scyklizowanych grup karboksylowych wykazują umiarkowanie silną podatność na rozcieńczenie izotopowe H/D.

Ograniczoną podatność na wymianę izotopową H/D charakteryzują perprotonowane (h_8) asocjaty wodorowe 1,5-NDA, co ujawniają widma w obszarze podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$) próbki polikrystalicznej (rys. 8.12).



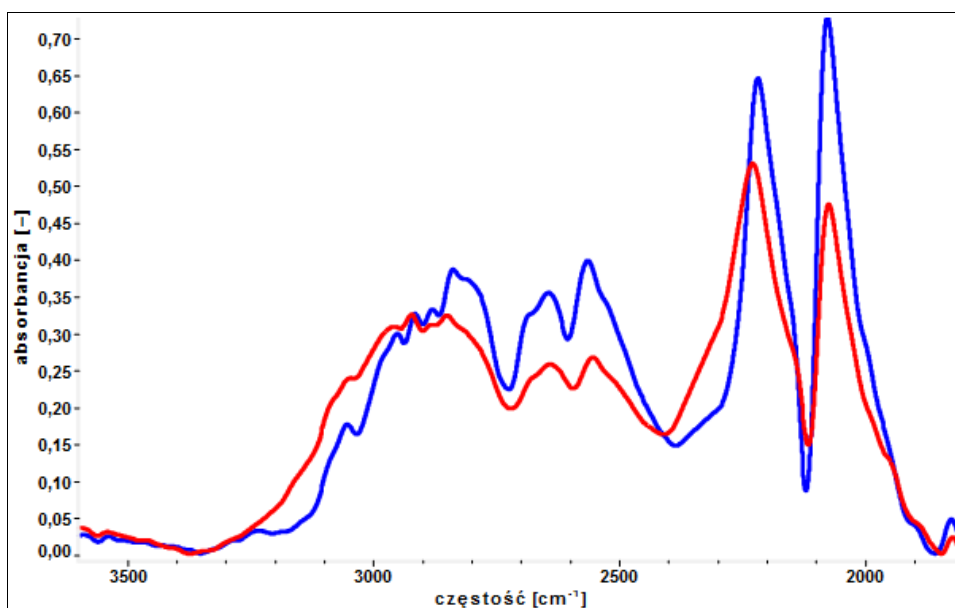
Rys. 8.12. Zarejestrowane w zakresie spektralnym podczerwieni widma ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 77 – niebieskie) próbki polikrystalicznej kwasu d_2 -naftaleno-1,5-dikarboksylowego [$1,5\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$], świadczące o umiarkowanej pasywności na wymianę izotopową H/D – w warunkach ustandaryzowanych – kryształów odmiany h_8 [$1,5\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,52$)

Podstawę owego wniosku stanowi obecność w przedstawionych widmach w zakresie spektralnym podczerwieni umiarkowanie rozwiniętych pasm $\nu_{\text{O-D}}$. Można przeto traktować aktualnie rozpatrywany przypadek jako pośredni względem dyskutowanych dotychczas izomerów oraz asocjatów kwasu h_6 -trefalowego. Co więcej, odpowiednie widma polikrystalicznych próbek d_2 -1,7-NDA (rys. 8.13) wskazują, iż możliwym pozostaje otrzymanie ich z dostatecznymi wydajnościami. Podkreślić należy, iż rozcieńczenie izotopowe H/D nie przyczynia się w sposób istotny do osłabienia skali efektów temperaturowych, obserwowanych w analizowanych obecnie widmach ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$).



Rys. 8.13. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 77 – niebieskie) polikryształów kwasu d_2 -naftaleno-1,7-dikarboksylowego [$1,7\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$]; rozwinięte pasma „szczątkowe” $\nu_{\text{O-H}}$ dowodzą ograniczonej tendencji do wymiany izotopowej H/D kryształów h_8 [$1,7\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,55$)

Dyskusję zachowania spektralnego w aspekcie umiarkowanie silnej podatności na wymianę izotopową H/D protonów cykli $(\text{COOH})_2$ uzupełnia przypadek kryształów d_2 -2,6-NDA (rys. 8.14).

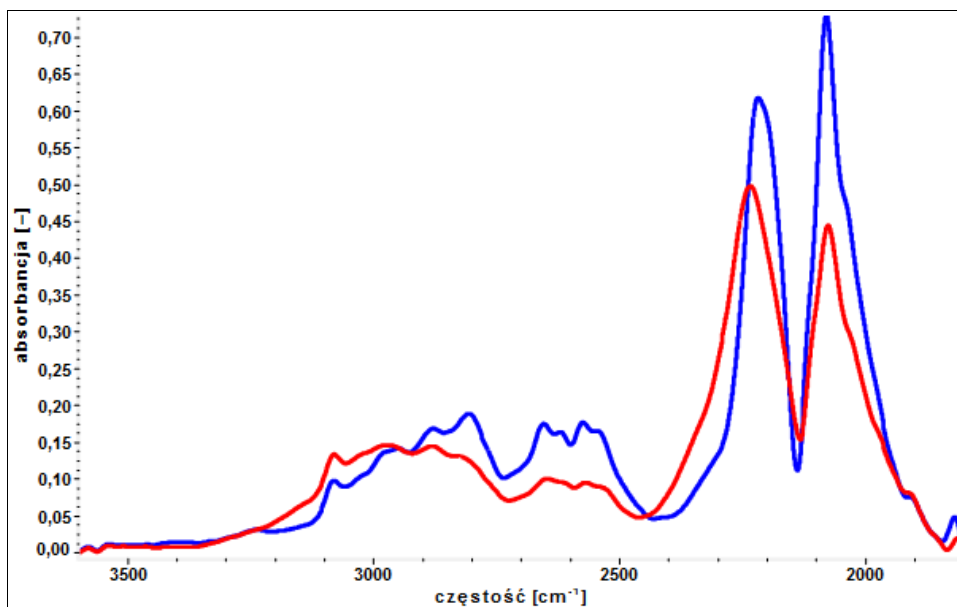


Rys. 8.14. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 77 – niebieskie) próbki kwasu d_2 -naftaleno-2,6-dikarboksylowego [$2,6\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$] w pastylce (KBr); świadczą one o umiarkowanie osłabionej podatności wiązań wodorowych odmiany h_8 [$2,6\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] na rozcieńczenie izotopowe H/D ($W_{\text{H/D}} \approx 0,66$)

8.1.3.5. Efekty podstawienia izotopowego H/D. Kwasy wysoce podatne na wymianę H/D

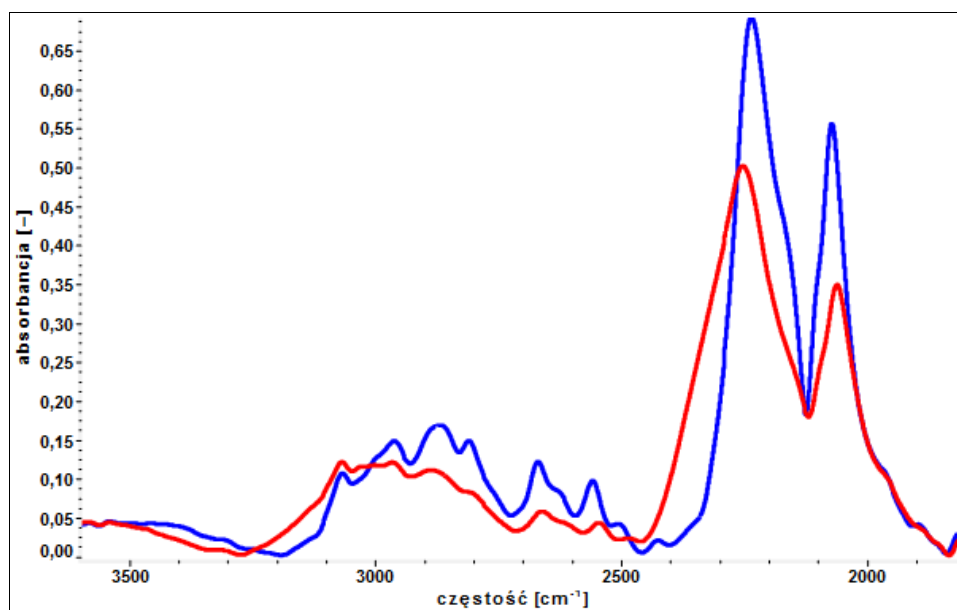
Koniecznym jest ukierunkowanie strategii eksperymentu w poszukiwaniu anomalii spektralnych. Nieregularności te winny – na co pozwala oczekiwać zmienność widm kwasów benzenodikarboksylowych – dotyczyć szerokiej gradacji wpływu dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” na wykazywane przez izomeryczne kwasy naftalenodikarboksylowe własności spektralne w podczerwieni, ze szczególnym uwzględnieniem efektów izotopowych H/D. Jako specyficzne odstępstwa od obserwowanego zachowania należy, paradoksalnie, upatrywać zwiększoną tendencję do wymiany izotopowej H/D dimerów wiązań wodorowych ostatnich spośród wskazanych, izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych.

Ocena widm ($\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$) odmiany d_2 kwasu naftaleno-1,4-dikarboksylowego (rys. 8.15) prowadzi do wniosków nieoczekiwanych. Zwraca bowiem uwagę fakt wykazywania przez perprotonowane asocjaty stosunkowo silnej tendencji do wymiany izotopowej H/D w obrębie cykli $(\text{COOH})_2$. Zachowanie to odróżnia spektralnie asocjaty d_2 -1,4-NDA od konstytuowanych przez cząsteczki izomerów, jak i kwasów tereftalowego oraz fenyleno-1,4-diakrylowego. Jako anomalne należy ponadto upatrywać utrzymanie, wbrew rozcieńczeniu izotopowemu H/D, większej od jedności wartości stosunku intensywności gałęzi nisko- do wysokoenergetycznej „szczątkowego” pasma $\nu_{\text{O-H}}$ niskotemperaturowych widm kwasu d_2 -naftaleno-1,4-dikarboksylowego.



Rys. 8.15. Otrzymane w podczerwieni widma ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 77 – niebieskie) polikrystalicznej próbki kwasu d_2 -naftaleno-1,4-dikarboksylowego [$1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$], cechującej się stosunkowo niską zawartością odmiany h_8 [$1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,81$)

Nadto, analiza widm polikrystalicznej próbki d_2 -2,3-NDA (rys. 8.16) prowadzi do analogicznych wniosków. Na jej drodze można bowiem stwierdzić, iż czyste izotopowo (h_8) asocjaty analizowanego związku wykazują skrajnie silną tendencję do wymiany izotopowej H/D protonów cykli (COOH)₂. Spośród dotychczas badanych tytułem niniejszej pracy kwasów dikarboksylowych, zweryfikowana obecność bardzo silnie podatnych na odszczepienie protonów cykli (COOH)₂ została w przypadku kryształów cząsteczkowych kwasu h_6 -ftalowego [130].



Rys. 8.16. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] \approx 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] \approx 77 – niebieskie) próbki kwasu d_2 -naftaleno-2,3-dikarboksylowego [2,3- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOD})_2$]; asocjaty izotopomeru h_8 [2,3- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,87$) są podatne na rozcieńczenie izotopowe deuteronami

8.1.3.6. Efekty temperaturowe

Skala obserwowanych w widmach w podczerwieni czystej izotopowo próbki (KBr) kwasu naftaleno-1,3-dikarboksylowego (rys. 8.3) nie jest – względem otrzymanych dla związków izomerycznych – silna. Gałęzie składowe pasm $\nu_{\text{O-H}}$, aczkolwiek charakteryzujące się wysokimi wartościami intensywności względnych, nie wykazują inwersji w następstwie obniżenia temperatury. Innymi słowy, składowaiskoenergetyczna nie ulega anomalnej intensyfikacji, prowadzącej do osiągnięcia przezeń wyższej intensywności od gałęzi krótkofalowej. Zachowanie spektralne w dyskutowanym aspekcie pozostaje zatem słabiej zaznaczone niż dla kwasów tereftalowego oraz fenyleno-1,4-diakrylowego, pomimo zbliżonego nasilenia tendencji do wymiany izotopowej H/D. Analogicznie, zmienność widm h_8 -1,6-NDA (rys. 8.4) w funkcji temperatury

uważana może być jako umiarkowana. Zachowanie to nie pozwala odnaleźć podobieństw względem widm czysto aromatycznych kwasów dikarboksylowych, będących formalnie pochodnymi benzenu. Zachowanie to – z racji ekstremalnie niskiej wydajności izotopomeryzacji H/D – pozostaje oczekiwane.

Ewolucja temperaturowa widm próbki h_8 -1,5-NDA (rys. 8.5) okazuje się być silna. Towarzyszący obniżeniu temperatury wzrost intensywności, szczególnie niskoenergetycznych, gałęzi (ν_{O-H}) można przyrównać do charakteryzującego widma próbki h_8 -1,4-NDA. Jednakże, odwołując się do wyników badań kwasów tereftalowego oraz fenyleno-1,4-diakrylowego, zróżnicowanie gałęzi spektralnych pozostaje umiarkowanie znaczne. Godnym podkreślenia pozostaje ponadto fakt nasilenia – wbrew przewidywaniom – zmienności temperaturowej widm próbki poddanej wymianie izotopowej H/D (rys. 8.12). Zgoła odmienne konsekwencje spektralne wywiera wpływ modyfikacji warunków temperaturowych na widma próbki (h_8) 1,7-NDA (rys. 8.6), ponieważ nie prowadzi on do anomalnej intensyfikacji składowych gałęzi pasm ν_{O-H} , szczególnie regionów niskoenergetycznych. Obserwowane zachowanie pozostaje ściśle zbieżne z wykazywanym przez alifatyczno-aromatyczne kwasy dikarboksylowe. Należy zauważyć, iż konsekwencją rozcieńczenia izotopowego deuteronami (rys. 8.13) jest nieznaczne osłabienie ewolucji temperaturowej rozpatrywanych widm. Biorąc pod uwagę kryterium wydajności izotopomeryzacji H/D, do drugiej grupy analizowanych obecnie związków zaliczono 2,6-NDA. Jednakże temperaturowa zmienność widm polikryształów jego odmiany h_8 (rys. 8.7) upatrywana może być jako bardzo znaczna. W aspekcie tym wyłącznie widma dyskutowanego obecnie kwasu charakteryzują się tak silną ewolucją temperaturową spośród przynależnych do badanej klasy pochodnych naftalenu. Podobnie zaznaczająca się zmienność własności spektralnych w następstwie modyfikacji warunków temperaturowych rejestracji widm w zakresie podczerwieni stwierdzona została, w jakościowym ujęciu, wyłącznie dla izotopowo czystych polikryształów kwasów tereftalowego oraz fenyleno-1,4-diakrylowego. Zidentyfikowany trend nie ulega osłabieniu w konsekwencji rozcieńczenia izotopowego H/D.

Zmienność temperaturowa widm próbek (KBr) wyczerpująco sprotonowanych asocjatów 1,4-NDA (rys. 8.8) oraz 2,3-NDA (rys. 8.9) pozostaje zaznaczona regularnie. Spadkowi temperatury rejestracji wskazanych widm nie towarzyszą bowiem anomalie, wśród których wyróżnić należy inwersję wartości stosunków intensywności gałęzi spektralnych oraz wykształcenie się dodatkowych linii. Podkreślić należy fakt jedynie nieznacznego osłabienia efektów temperaturowych (ν_{O-H} , ν_{O-D}) w następstwie reakcji izotopomeryzacji H/D (rys. 8.15 i 8.16) [130].

8.1.3.7. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu”

Zaprezentowany materiał doświadczalny wskazuje, iż obserwowane zachowanie spektralne w podczerwieni asocjatów odmian h_8 i d_2 kwasu naftaleno-1,3-dikarboksylowego determinowane jest przez zjawiska o złożonej naturze. Ich realizacja manifestuje się poprzez tendencję do zachowania stałości składu izotopowego (H/D). Badania w podczerwieni polikryształów (h_8 , d_2) 1,6-NDA również pozwalają zauważyć, iż determinujące dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” – manifestujące się korelacją podatności na wymianę izotopową H/D oraz zmienności widm w funkcji temperatury – zależne są od symetrii asocjatów. Ich zachowanie jest, na tle pozostałych izomerów, wysoce anomalne. Ponadto, wyniki te sugerują, iż dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” są silniejsze niż determinujące własności spektralne kwasów tereftalowego i akrylowego.

Czynnik symetrii najpewniej odpowiedzialny jest za osłabienie dyskutowanego fenomenu w widmach kryształów (h_8 oraz d_2) kwasu naftaleno-1,5-dikarboksylowego w wymiarze zbliżonym do zidentyfikowanego w toku badań 2,6-NDA. Podatność na wymianę izotopową w obrębie cykli (COOH)₂ asocjatów h_8 -1,7-NDA pozwala przypuszczać, iż oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” o charakterze dynamicznym pozostają umiarkowanie silnie zaznaczone, co uprawomocnia argument przedstawiony dla przypadku kryształów 1,5-NDA. Fakt ten potwierdza, iż czynnikiem decydującym o ich intensywności jest symetria, determinująca rozkład ładunku elektronowego w obrębie asocjatów. Ponadto, szczególne zachowanie kryształów 2,6-NDA w podczerwieni pozwala na założenie istnienia specyficznej relacji pomiędzy nasileniem efektów temperaturowych a podatnością asocjatów odmiany h_8 na rozcieńczenie izotopowe H/D. Na drodze dotychczasowych badań stwierdzono, iż anomalne efekty temperaturowe stanowią jedną z konsekwencji realizacji sprzężeń „dalekiego zasięgu”. Aczkolwiek skala ich pozostaje zgodna z oczekiwaniami, umiarkowanie silna reaktywność protonów cykli (COOH)₂ w procesie izotopomeryzacji H/D dowodzi, iż istnieć musi czynnik, wydatnie osłabiający zidentyfikowane niedawno oddziaływania. Fakt ten stanowi wspólny mianownik – badanych spektroskopowo tytułem niniejszej pracy doktorskiej – izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych, wykazujących osłabioną tendencję do wymiany izotopowej w obrębie scyklizowanych grup funkcyjnych.

Widma zarejestrowane dla polikrystalicznych próbek izotopomerów h_8 oraz d_2 kwasu naftaleno-1,4-dikarboksylowego prowadzą do wniosków stojących wzajemnie w opozycji. Na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni aromatycznych kwasów dikarboksylowych, których pierścienie aromatyczne sąsiadują bezpośrednio z cyklicznymi dimerami wiązań wodorowych, można oczekiwać, iż – co odnajduje potwierdzenie w przedstawionych widmach

w podczerwieni 1,4-NDA – modyfikacji warunków temperaturowych prowadzenia pomiarów towarzyszyć będzie ewolucja pasm $\nu_{\text{O-H}}$ ($\nu_{\text{O-D}}$). Zmienność temperaturowa widm stanowi, jak zostało w niniejszej dysertacji dowiedzione, jedną z konsekwencji realizacji oddziaływań kooperatywnych dynamicznych „dalekiego zasięgu”. Efekty te nieodmiennie identyfikowane są wespół z fenomenami, związanymi z izotopomeryzacją H/D. Jednak własności w podczerwieni kwasu naftaleno-1,4-dikarboksylowego nie pozostają zgodne z wykazywanymi w tym aspekcie przez kwasy tereftalowy oraz fenyleno-1,4-diakrylowy. Analogiczne, anomalne zachowanie kryształów 2,3-NDA potwierdza współbieżną realizację mechanizmu, którego następstwem jest osłabienie niekonwencjonalnych efektów izotopowych H/D, jakościowo zbliżone do przypadku kwasu fталowego [130].

Adekwatnym pozostaje dyskusję własności spektralnych izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych wzmocnić o konfrontację z wartościami temperatur topnienia (tabela 8.2), stanowiących makroskopową miarę trwałości asocjatów [296 – 301].

Tabela 8.2. Wartości temperatur topnienia i względne wydajności wymiany H/D kwasów naftalenodikarboksylowych

Izomer	Izotopomer	T_i [K]	t_i [°C]	$W_{\text{H/D}}$
„1,3”	h_8	540 – 541	267 – 268	niska
„1,6”		577 – 580	304 – 307	
„1,5”		583 – 593	310 – 320	umiarkowana
„1,7”		563 – 568	290 – 295	
„2,6”		639 – 641	366 – 368	
„1,4”		583 – 588	310 – 315	wysoka
„2,3”		510 – 513	237 – 240	

Przedłożone dane wskazują, iż analizowane kryształy kwasów naftalenodikarboksylowych nie charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem trwałości sieci przestrzennych, co odróżnia je od izomerycznych kwasów benzenodikarboksylowych. Fakt ten utrudnia interpretację zmiennej ich tendencji do rozcieńczenia izotopowego H/D. Źródłem owego fenomenu nie może być z pewnością odmienność struktur przestrzennych asocjatów, ponieważ zarejestrowane widma potwierdzają jednoznacznie, iż wszystkie badane w niniejszej pracy kwasy dikarboksylowe pochodne naftalenu konstrytuują łańcuchowe zespoły, stabilizowane dimerami wiązań wodorowych.

Problem interpretacji zachowania w podczerwieni, szczególnie w aspekcie silnej gradacji podatności na rozcieńczenie izotopowe H/D, izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych, dodatkowo utrudnia niejasna zależność intensyfikacji gałęzi niskoenergetycznych od warunków

temperaturowych ich rejestracji. Ponadto, kwestię tę komplikuje niespójny związek wydajności izotopomeryzacji H/D oraz wartości temperatur topnienia kryształów poszczególnych związków, w szczególności 1,3-NDA oraz 1,6-NDA. Jakościowo odwrotna od spodziewanej tendencja każe przypuszczać, iż poszukiwana determinanta związana jest z mechanizmem wymiany izotopowej.

8.1.4. Analiza wyników badań kwasów naftalenodikarboksylowych

Otrzymane dla czystej izotopowo (h_8) próbki polikrystalicznej widma w podczerwieni (ν_{O-H}) 1,3-NDA (rys. 8.3) ujawniają uniwersalny charakter nowo odkrytych mechanizmów generowania widm w dyskutowanym obszarze energetycznym (6.2.3). Przebieg analizowanych pasm wskazuje bowiem jednoznacznie, iż oddziaływania obejmujące pojedyncze dimery wiązań wodorowych można traktować jako marginalne. Wniosek ten pozostaje zgodny z interpretacją oddziaływań pomiędzy cyklami wiązań wodorowych asocjatów czysto aromatycznych kwasów dikarboksylowych, ze szczególnym uwzględnieniem kwasu tereftalowego. Zarejestrowane dla próbki (KBr) h_8 -1,6-NDA widma (rys. 8.4) w podczerwieni (ν_{O-H}) pozwalają potwierdzić, iż sprzężeniom wibronowym, angażującym wiązania wodorowe dimerów sąsiadujących w pojedynczych łańcuchach, przypisać należy obecność gałęzi długofalowych o anomalnych intensywnościach [130].

Problem interpretacyjny stanowią jednak stosunkowo niskie, sprzeczne z oczekiwanymi, wartości temperatur topnienia (tabela 8.2) kryształów dwu izomerów. Wartości te pozostają niskie na tle pozostałych izomerów, jak i w porównaniu z wyznaczonymi dla kryształów odpowiedniego izotopomeru kwasu tereftalowego.

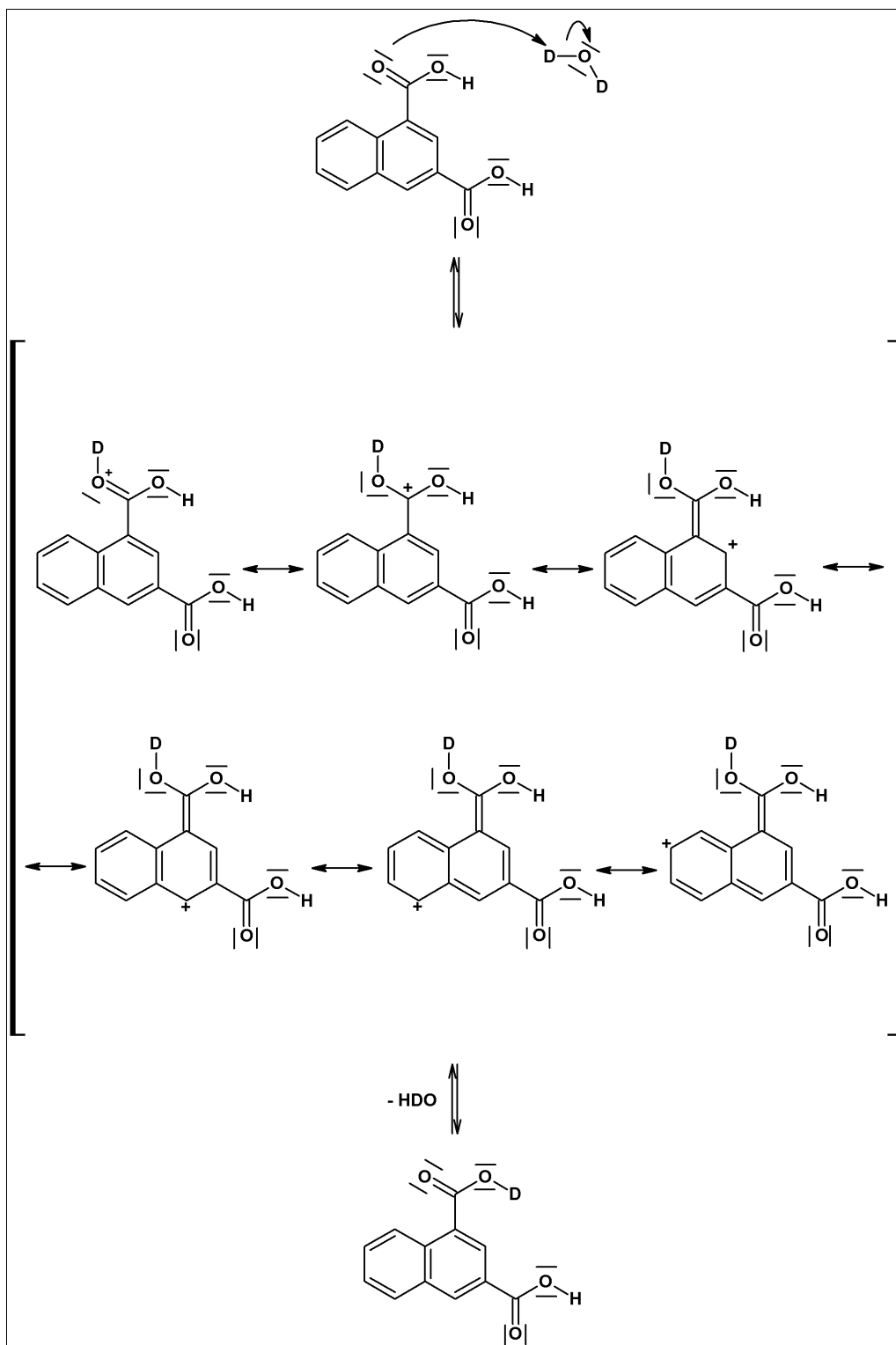
Widma w podczerwieni (ν_{O-H}) polikryształów h_8 -1,5-NDA (rys. 8.5) pozwalają przypuszczać, iż determinujące ich własności mechanizmy wibronowe pozostają realizowane równolegle z innym, który najpewniej nie odpowiada za skalę własności spektralnych dwu wskazanych uprzednio kwasów. Podobnie, odpowiedzialnym za generowanie widm podczerwonych izotopowo czystych (h_8) asocjatów 1,7-NDA (rys. 8.6) pozostaje, obok oddziaływań rozpoznanych, niezidentyfikowany dotychczas mechanizm. Ostatecznie, zachowanie spektralne w zakresie podczerwieni h_8 -2,6-NDA (rys. 8.7) ujawnia, iż pomimo bliskiego sąsiedztwa dimerów $(COOH)_2$ oraz centrów π -elektronowych, implikującego rozszerzenie oddziaływań pomiędzy wiązaniami wodorowymi (dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” w ujęciu przybliżenia drugiego rzędu), sposób podstawienia pierścieni naftylenowych przyczynia się do uaktywnienia mechanizmu, osłabiającego zidentyfikowane dla asocjatów kwasu tereftalowego sprzężenia.

Paradoksalnie, zachowanie kwasu naftaleno-2,6-dikarboksylowego pozostaje najbardziej zbliżone do przewidywanego, to jest charakterystycznego dla kwasu tereftalowego, na co wskazuje obecność anomalnie intensywnych gałęzi długofalowych widm wysoko- oraz niskotemperaturowych. Jego realizację rozpoznać można na drodze analiz skali efektów izotopowych H/D [127, 130].

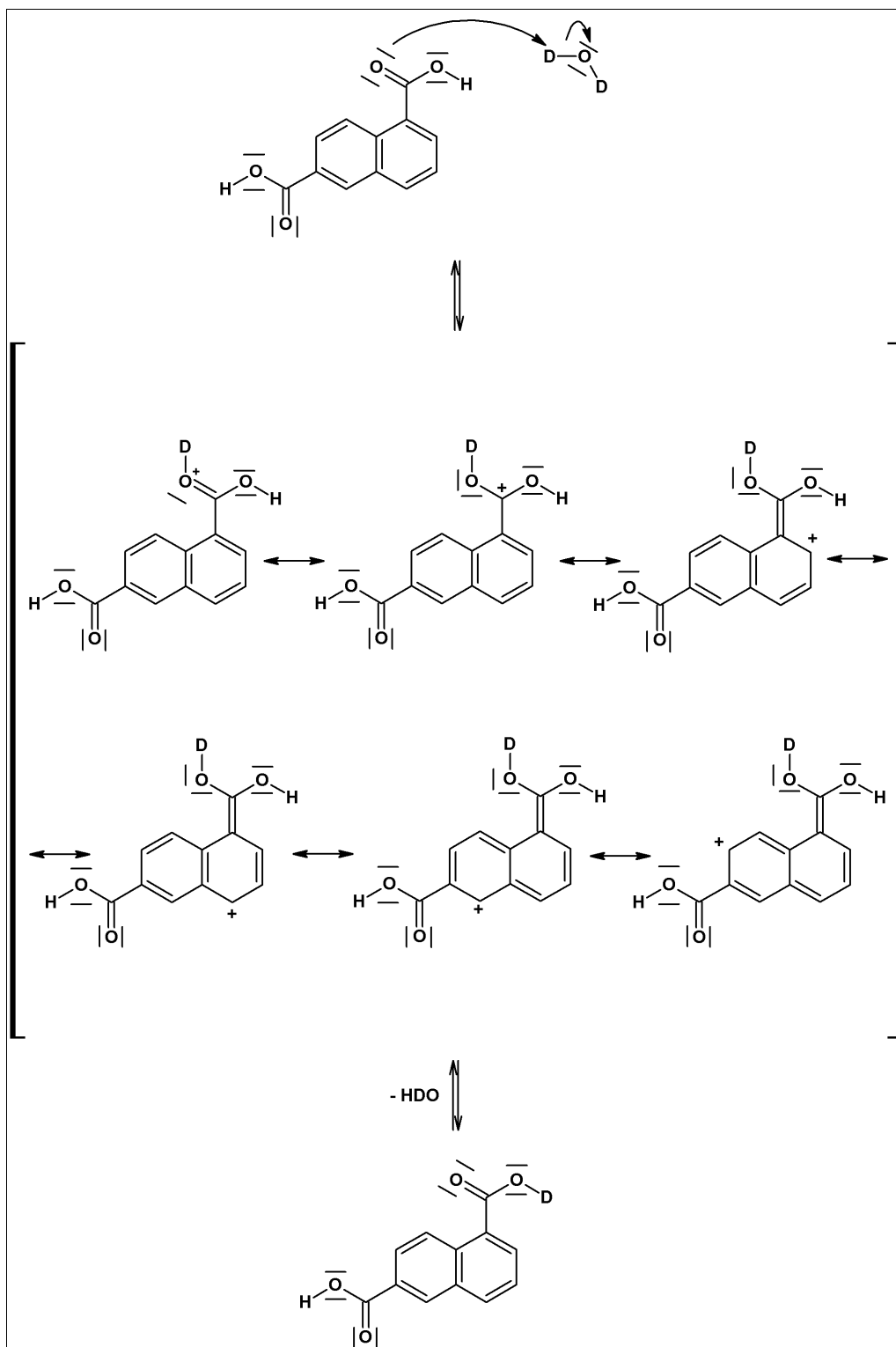
Niezrozumiała pozostaje relacja pomiędzy zachowaniem w funkcji temperatury gałęzi spektralnych widm kryształów trzech analizowanych obecnie kwasów naftalenodikarboksylowych, wartościami temperatur ich topnienia i podatnością na wymianę izotopową H/D protonów cykli (COOH)₂. Przykład kryształów kwasu tereftalowego, których widma charakteryzuje obecność gałęzi spektralnych o anomalnym rozkładzie intensywności, nie jest podobny w świetle kryterium wymiany izotopowej H/D względem dyskutowanych kwasów naftalenodikarboksylowych.

Stabilizujące sieci polikryształów (h_8) 1,4-NDA (rys. 8.8) oraz 2,3-NDA (rys. 8.9) cykle wiązań wodorowych pozostają względem siebie praktycznie bierne. Oznacza to, że dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” pozostają istotnie zdezaktywowane. Przebieg obwiedni analizowanych widm dowodzi, iż za generowanie ich współodpowiedzialne są oddziaływania, które nie angażują wyłącznie drgań w obrębie cykli wiązań wodorowych. Naturę tych zjawisk należy łączyć z trwałością asocjatów. W szczególności, energię stabilizacji owych połączeń ocenić można jakościowo poprzez rozpatrzenie efektów, związanych z wymianą izotopową H/D. Kluczem do zrozumienia natury obserwowanych zjawisk pozostaje najpewniej mechanizm, którego fundament nie jest tożsamy z przedstawionym w paragrafie 6.2.3. Na obecnym etapie badań można przyjąć, iż równolegle realizowany mechanizm wymaga uwzględnienia stabilizacji rezonansowej zdeprotonowanych form zasocjowanych jednostek modelowych. Utworzenie odpowiednich stadiów przejściowych w trakcie przebiegu wymiany izotopowej H/D wymaga wysokiego nakładu energii, co w konsekwencji determinuje niezmiennosc składu izotopowego asocjatów [130].

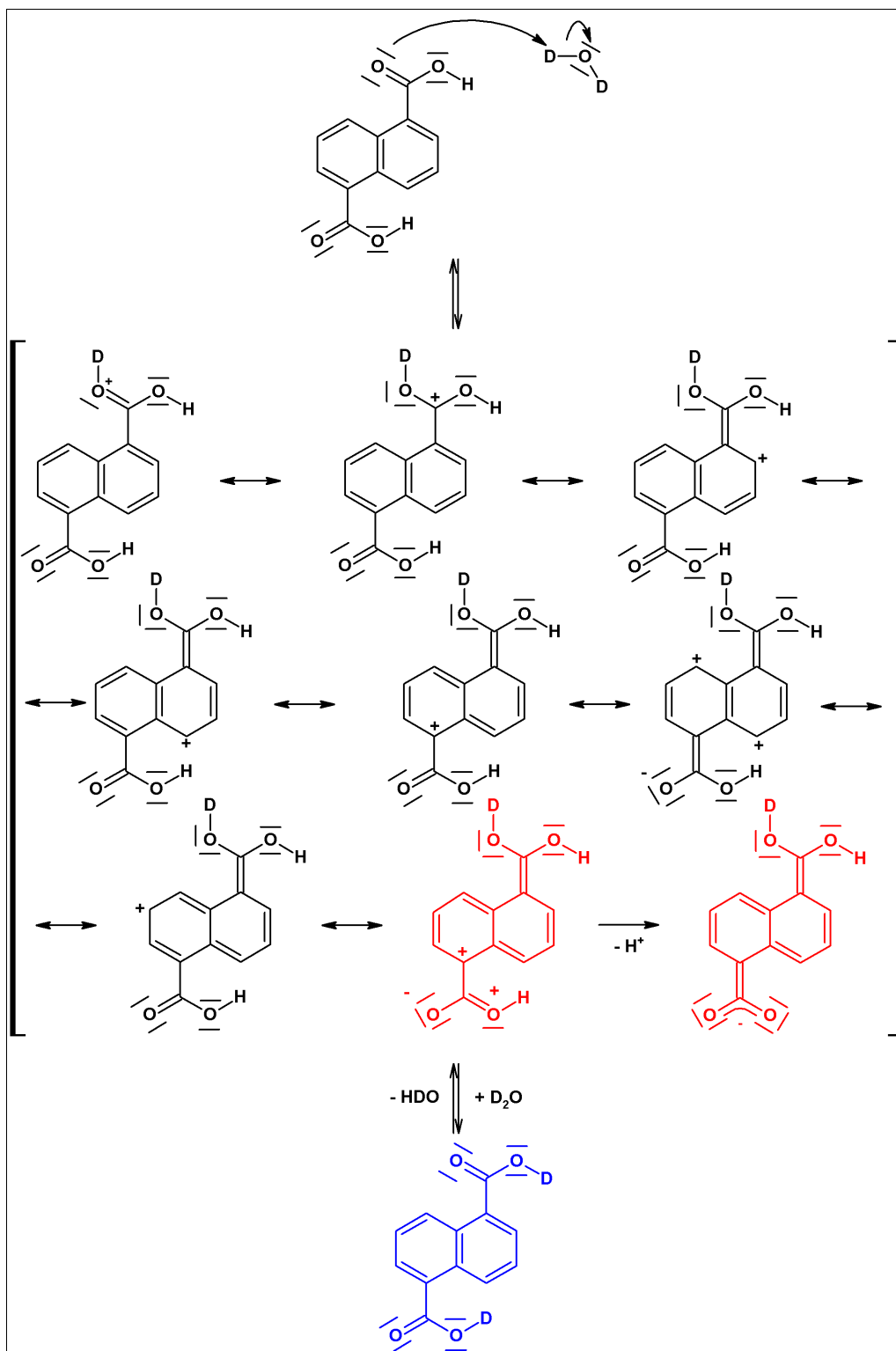
Przebiegi reakcji wymiany izotopowej H/D w obrębie grup funkcyjnych rozpatrywanych kwasów naftalenodikarboksylowych, bazujących na mechanizmie nukleofilowego ataku, ilustrują rys. 8.17 – 8.23.



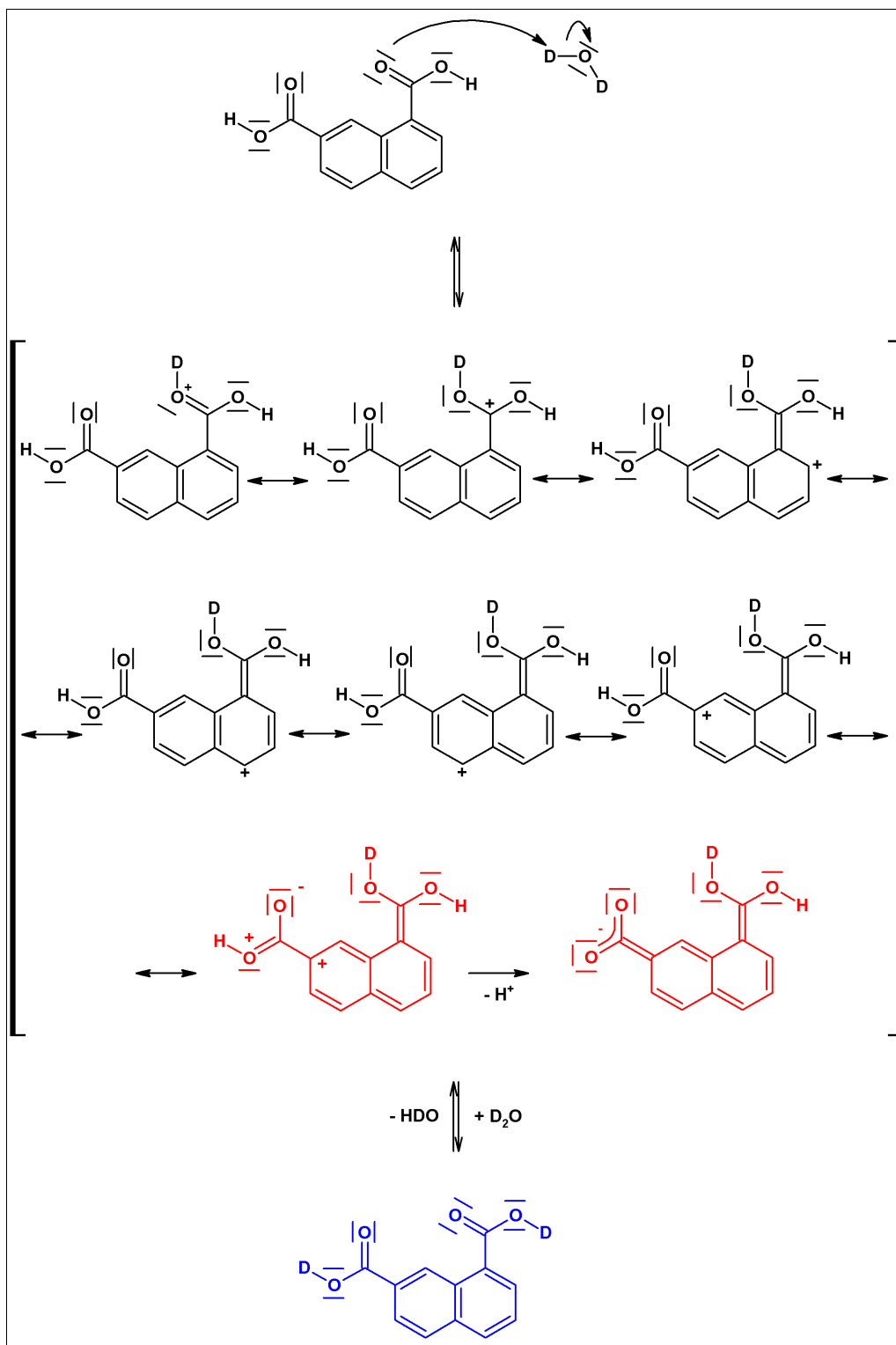
Rys. 8.17. Mechanizm wymiany izotopowej H/D kwasu *h*₈-naftaleno-1,3-dikarboksylowego; konsekwencją konieczności rozważenia niearomatycznego produktu przejściowego o wysokiej energii jest zaangażowanie w reakcję wyłącznie jednej grupy karboksylowej



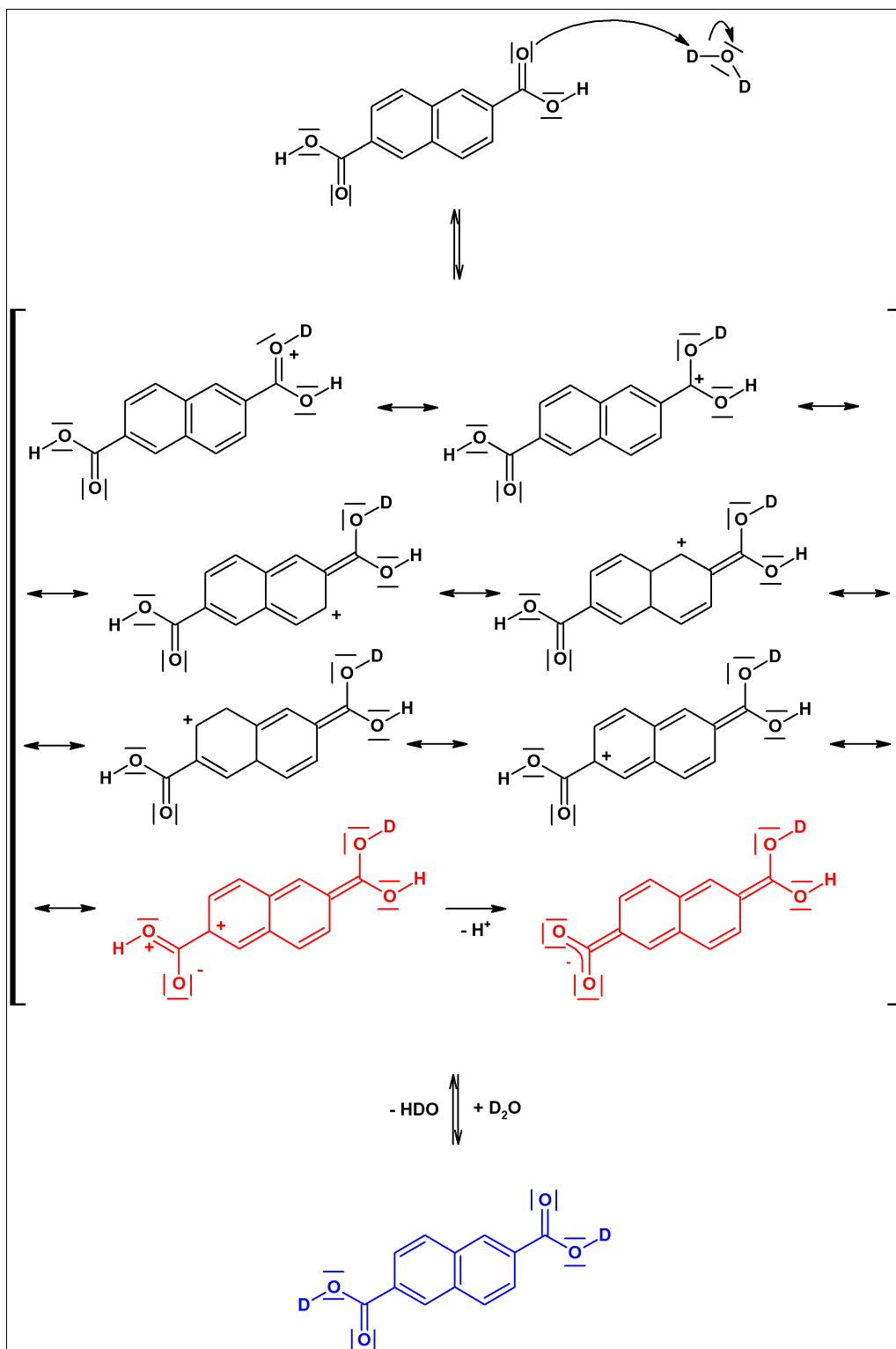
Rys. 8.18. Angażujący jedną grupę funkcyjną kwasu *h*₈-naftaleno-1,6-dikarboksylowego proces wymiany izotopowej H/D; bierność drugiej grupy karboksylowej wynika z odaromatyzowania cząsteczki analizowanego związku, co wiąże się z koniecznością pokonania wysokiej bariery energetycznej



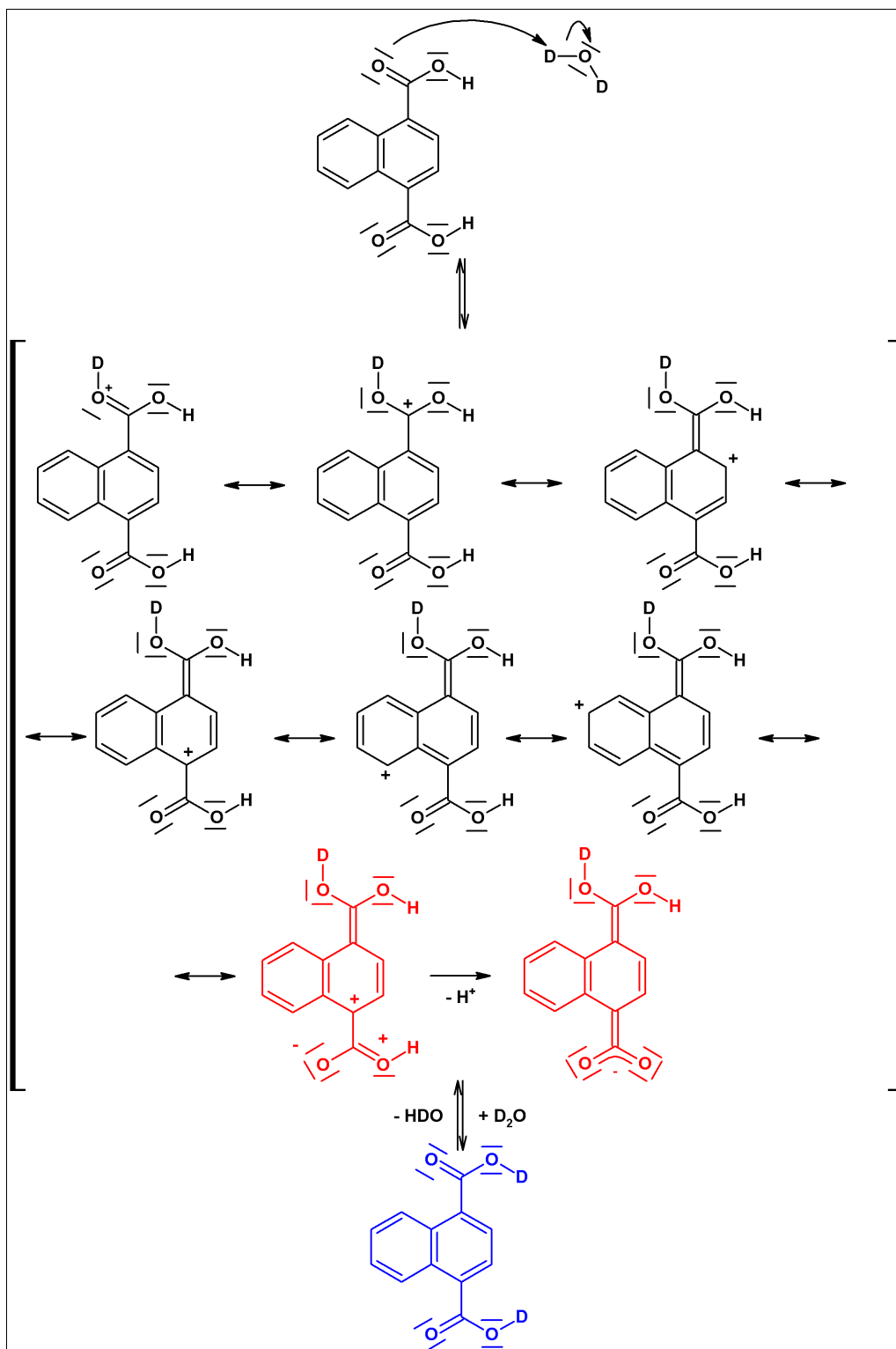
Rys. 8.19. Struktury mezoмерыczne molekuly kwasu h_8 -naftaleno-1,5-dikarboksylowego, której protony grup karboksylowych zastąpiono deuteronami; zwraca uwagę zachowanie aromatycznego charakteru produktu przejściowego, czego następstwem jest uaktywnienie na wymianę izotopową H/D drugiej grupy funkcyjnej



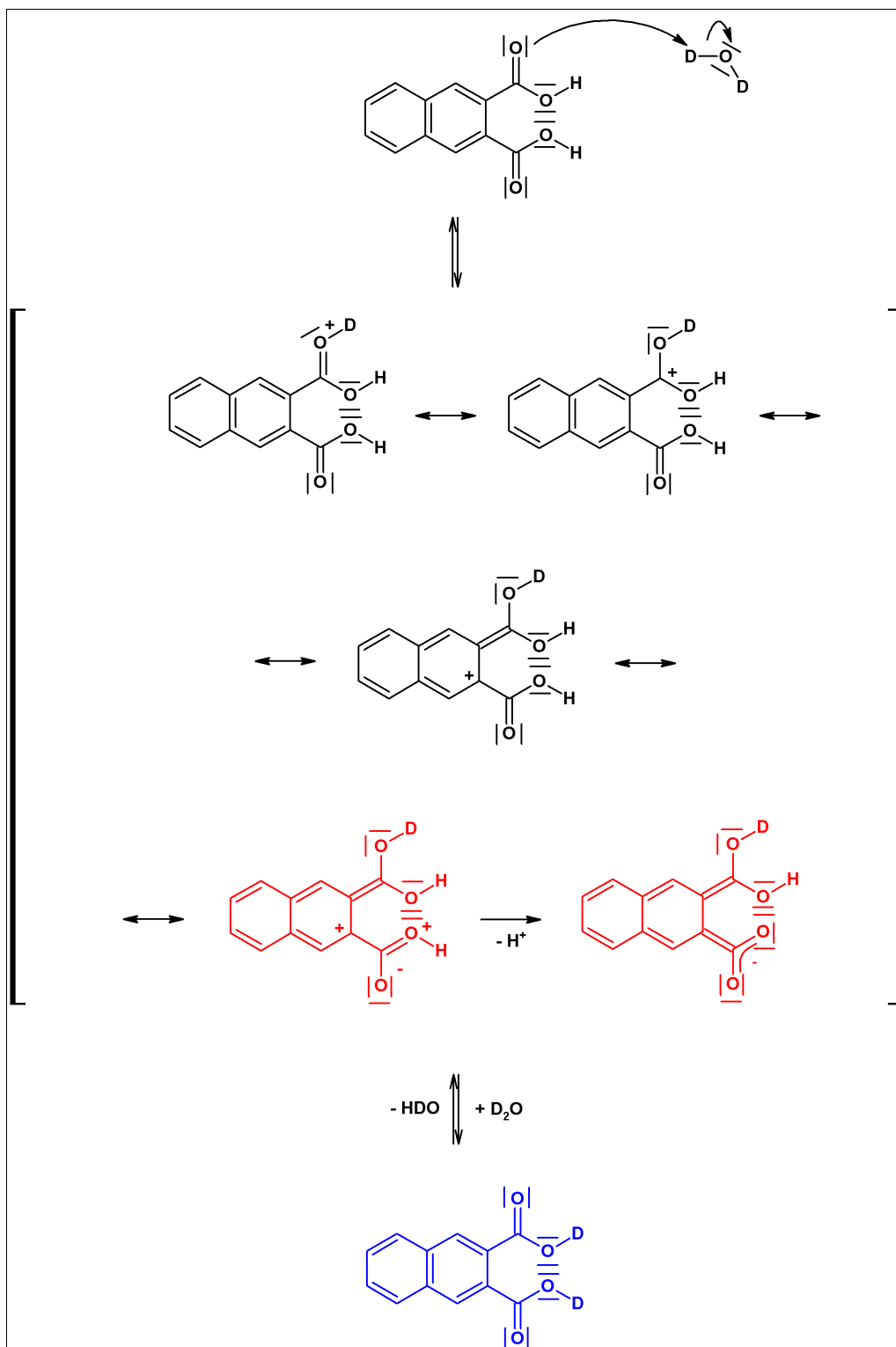
Rys. 8.20. Wymiana izotopowa H/D w obrębie grup funkcyjnych cząsteczki kwasu *h*₈-naftaleno-1,7-dikarboksylowego; wyczerpujący charakter podstawienia stanowi następstwo zachowania aromatycznego charakteru molekuly, co pociąga za sobą niemożność wyróżnienia w profilu energetycznym rozpatrywanej reakcji wysokiego progu energetycznego



Rys. 8.21. Mechanizm zastąpienia protonów karboksylowych molekuly kwasu *h*₈-naftaleno-2,6-dikarboksylowego deuteronami; umiarkowanie wysoka wydajność rzeczonoego procesu jest wynikiem utrzymania charakteru aromatycznego cząsteczki na etapie podstawienia jednego z protonów, co pociąga za sobą utworzenie – stabilizowanego rezonansem – anionu karboksylanowego



Rys. 8.22. Wymiana izotopowa H/D kwasu *h*₈-naftaleno-1,4-dikarboksylowego dla stechiometrycznej mieszaniny substratów; znaczna podatność na podstawienie protonów grup funkcyjnych stanowi konsekwencję utrzymania aromatycznego charakteru produktu przejściowego



Rys. 8.23. Wyczerpująca wymiana izotopowa H/D cząsteczki kwasu *h*₈-naftaleno-2,3-dikarboksylowego; możliwość otrzymania preparatu izotopomeru *d*₂ analizowanego związku o względnie wysokiej czystości izotopowej H/D jest następstwem zachowania aromatycznego charakteru molekuly

Obniżenie wydajności reakcji wymiany izotopowej H/D, współ z nieregularnie zaznaczającymi się efektami temperaturowymi, stanowią następstwo odaromatyzowania szkieletów

węglowych 1,3-NDA oraz 1,6-NDA w wyniku reakcji z D_2O . Analiza przedłożonych schematów reakcji izotopomeryzacji H/D dla dwu wskazanych związków pozwala wykazać, iż czynnikiem silnie limitującym sprzężenia „dalekiego zasięgu” jest trwałość ich zdysocjowanych częściowo cząsteczek. Delokalizacja elektronów π molekuł pozostałych kwasów izomerycznych nie ulega ograniczeniu na drodze rozcieńczenia izotopowego H/D, co w konsekwencji uaktywnia niezaatakowane grupy karboksylowe, uprzywilejowując zrównoważony rozkład cykli $(COOD)_2$. Oddaje to wyróżnienie (rys. 8.19 – 8.23) właściwych struktur granicznych oraz wzorów kolorami, odpowiednio, czerwonym oraz niebieskim.

Asocjaty 1,5-NDA, 1,7-NDA oraz 2,6-NDA, zidentyfikowane jako wykazujące umiarkowanie osłabioną tendencję do wymiany protonów cykli $(COOH)_2$, poddane izotopomeryzacji H/D nie pozostają zdolne do utrzymania realizacji dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” w stopniu charakteryzującym dotychczas analizowane izomery. Potwierdza to możliwość wyróżnienia jako racjonalnych stadiów przejściowych, których utworzenie pozostaje energetycznie niekorzystne. Pozostaje to w zgodzie z faktem, iż pozycje β pierścienia naftalenowego charakteryzują się wyższą niż atomy węgla α populacją gęstości elektronowej [59, 100, 130].

Znaczne osłabienie dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” pomiędzy wiązaniami wodorowymi kryształów 1,4-NDA oraz 2,3-NDA uważać można za następstwo ograniczenia zasięgu realizacji rzeczonych oddziaływań do niewielkich fragmentów łańcuchów zasocjowanych cząsteczek. Innymi słowy, sprzężenia cykli mostków za pośrednictwem wyłącznie ruchów elektronowych, to jest bez jawnego udziału drgań ν_{C-H} , pozostaje nieefektywne. Reakcje izotopomeryzacji H/D nie przebiegają dla nich przez maksima energetyczne [127, 130].

Zachowanie spektralne w podczerwieni kryształów izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych wytłumaczyć można jako konsekwencję realizacji dwu mechanizmów. Najnowsze badania dowodzą, iż dla asocjatów pasywnych na rozcieńczenie izotopowe H/D czynnikiem limitującym dynamiczne efekty kooperatywne „dalekiego zasięgu” jest trwałość produktów przejściowych. Odaromatyzowanie pierścieni naftylenowych rzutuje na obniżenie reaktywności grup niepoddanych izotopomeryzacji H/D. W przypadku natomiast pięciu izomerów, których kryształy wykazują umiarkowaną bądź znaczną podatność na rozcieńczenie izotopowe H/D, to osłabieniu dynamicznych efektów kooperatywnych „dalekiego zasięgu” należy przypisać źródło ograniczenia tendencji do tworzenia prawie wyłącznie cykli $(COOH)_2$, jak ma to miejsce w przypadku asocjatów kwasu h_6 -ftalowego. Ponadto, czynnikiem różnicującym analizowany aspekt zachowania izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych, których asocjaty wykazują umiarkowaną oraz znaczną podatność na rozcieńczenie izotopowe H/D, jest rozkład gęstości

elektronowej w obrębie pierścieni aromatycznych. W szczególności, zależnym pozostaje on od symetrii asocjatów w świetle sposobu podstawienia pierścieni – przyłączenia grup karboksylowych w pozycjach α lub β , jak i względnych odległości pomiędzy nimi (podstawienie w obrębie jednego bądź dwu pierścieni).

W świetle rezultatów dotychczasowych badań można zauważyć ogólnie, iż wykazywanie przez dikarboksylowe kwasy aromatyczne obniżonej podatności na izotopomeryzację H/D w obrębie grup funkcyjnych nie jest zależne wyłącznie od dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”. Te wiążą się z rozmieszczeniem oraz względną odległością cykli wiązań wodorowych, to jest symetrią rozkładu orbitali typu π . W kontekście badań kwasów pochodnych naftalenu ujawnia się to w sposób bardzo wyraźny, bowiem odpowiedzialny za mechanizm wymiany H/D bazuje na własności produktów przejściowych (rys. 8.17 – 8.23).

8.1.5. Podsumowanie badań dikwasów pochodnych naftalenu

Niekonwencjonalne efekty izotopowe H/D, obserwowane w widmach izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych, wskazują na zachodzenie oddziaływań identycznych z determinującymi zachowanie spektralne w zakresie podczerwieni kwasów tereftalowego oraz fenyleno-1,4-diakrylowego. W przypadkach obecnie analizowanych można wyróżnić – przez analogię – domeny, stabilizowane cyklami wiązań wodorowych. Jednostki te zbudowane są, w pierwszym przybliżeniu, z dwu cyklicznych dimerów centrosymetrycznych wiązań wodorowych, przy czym udział w przenoszeniu oddziaływań zostaje przypisany czynnikowi elektronowemu, co jest równoznaczne z pominięciem roli pierścieni naftylenowych (ν_{C-H}). Przybliżenie to pozostaje, w granicach mechanizmu sprzężeń „dalekiego zasięgu”, najpewniej nieadekwatne, ponieważ sprzężenie drgań ν_{C-H} i ν_{O-H} musi wносить niezerowy wkład do energii sieci.

Analiza wyników badań kwasów naftalenodikarboksylowych pozwala przypuszczać, iż istnieje inny mechanizm, który pośrednio determinuje własności spektralne w zakresie podczerwieni tworzonych przezeń asocjatów. Pozostaje on niezależny od służącego interpretacji dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, jednakże są one względem siebie antagonistyczne. Mechanizm ten bazuje na różnicach w trwałości stanów przejściowych reakcji izotopomeryzacji H/D, wynikających z odaromatyzowania pierścieni naftylenowych kwasów, wykazujących szczególnie silną tendencję do zachowania stałości składu izotopowego cykli wiązań wodorowych (kwas naftaleno-1,3-dikarboksylowy oraz naftaleno-1,6-dikarboksylowy). Cząsteczki kwasów naftalenodikarboksylowych, wykazujących umiarkowanie silną lub słabą pasywność na

rozcieńczenie izotopowe H/D, w następstwie substytucji nukleofilowej w obrębie zaangażowanych bezpośrednio w reakcje grup karboksylowych stają się podatne na wyczerpujące rozcieńczenie izotopowe deuteronami. Stanowi to następstwo zachowania aromatycznego charakteru ich szkieletów [130].

8.2. Kwas antraceno-9,10-dikarboksylowy

Przeprowadzone tytułem niniejszej dysertacji badania spektroskopowe w podczerwieni stanowią dowód ekstremalnie silnej zależności własności spektralnych od struktury elektronowej asocjatów. Jako kluczowe należy wskazać prace nad izomerycznymi kwasami benzenodikarboksylowymi, które pozwoliły odkryć nowy mechanizm oddziaływań, obejmujących mostki wodorowe oraz wiązania kowalencyjne, niezaangażowane w ich tworzenie.

Rola symetrii asocjatów wodorowych okazała się istotnym czynnikiem, limitującym realizację nowo poznanego zespołu mechanizmów dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, na podstawie którego możliwa staje się interpretacja ilościowa na dwu poziomach przybliżenia – superdimerów pierwszego oraz drugiego rzędu. Ostatnie badania, skupiające się na problematyce własności spektralnych izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych, ujawniły fundamentalne znaczenie symetrii jako czynnika determinującego energię stabilizacji stanów przejściowych reakcji izotopomeryzacji H/D w obrębie cykli wiązań wodorowych. Wykazano, iż efekty energetyczne im towarzyszące pozostają uzależnione od zachowania aromatycznego charakteru asocjatów.

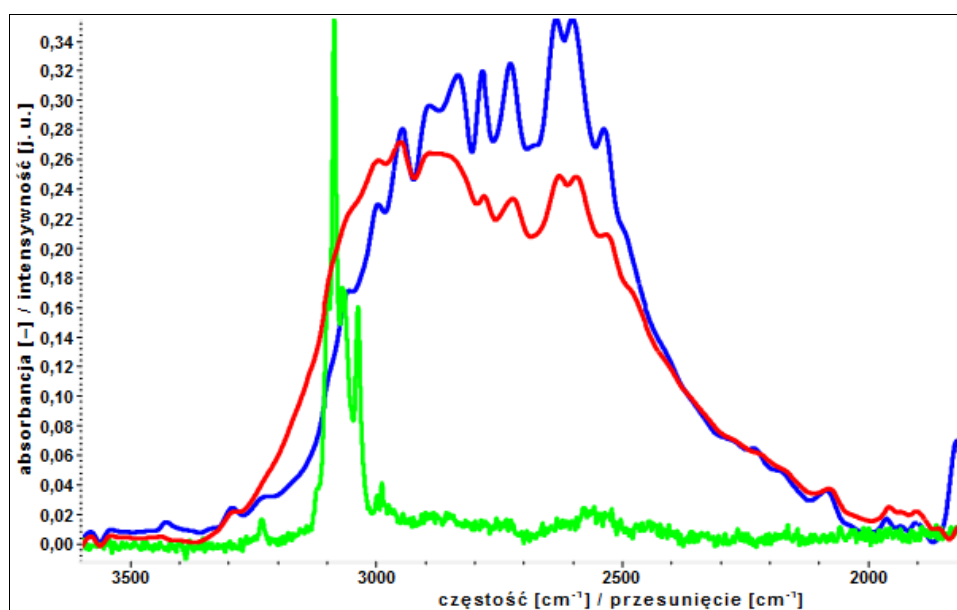
Tytułem niniejszego paragrafu zostaną przedstawione, przedyskutowane oraz poddane interpretacji rezultaty badań kryształów kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego (9,10-ADA). Badaniami objęto izotopomery h_{10} $[9,10-C_{14}H_8(COOH)_2]$ oraz d_2 $[9,10-C_{14}H_8(COOD)_2]$ (wzory XXXIX i XL tabeli 5.1) związku wyselekcjonowanego.

8.2.1. Rezultaty badań kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego

8.2.1.1. Analiza własności pasm ν_{O-H}

Struktura subtelna oraz rozkład gałęzi spektralnych (ν_{O-H}) wysokotemperaturowego widma

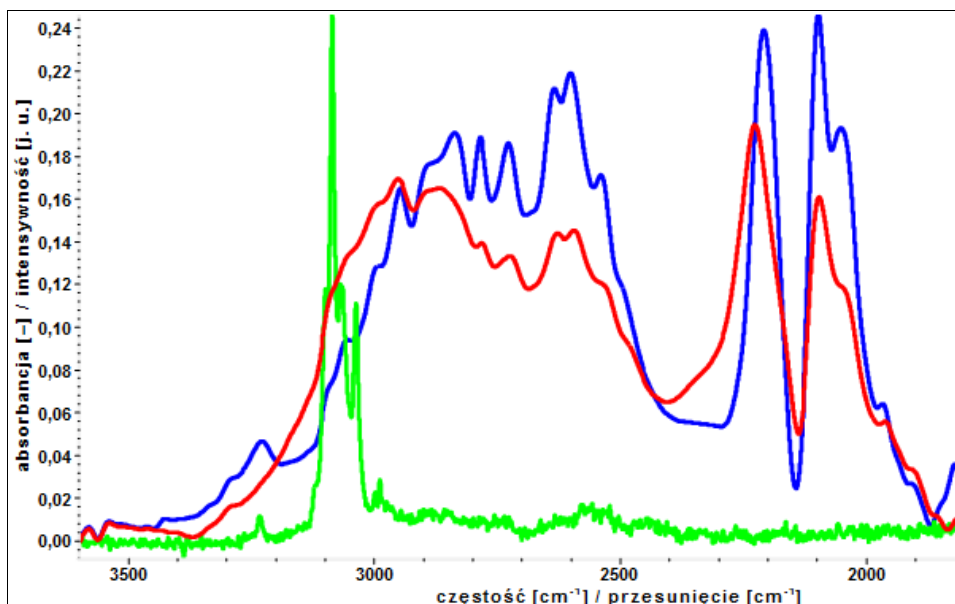
kwasu h_{10} -antraceno-9,10-dikarboksylowego (rys. 8.24) pozostają jakościowo zbieżne z charakteryzującymi widma próbek polikrystalicznych czystych izotopowo odmian kwasów tereftalowego oraz naftaleno-1,4-dikarboksylowego. Należy podkreślić, iż widma analizowanego kwasu przypominają ściśle widma spolaryzowane kwasu h_6 -bursztynowego. Obniżenie temperatury prowadzenia eksperymentu pozwala skorelować widmo polikrystalłów h_{10} -9,10-ADA z zarejestrowanym dla próbki kwasu h_{10} -fenyleno-1,4-diakrylowego. Spektralne zachowanie czystych izotopowo asocjatów pozostaje zatem regularne względem oczekiwanego dla aromatycznych kwasów dikarboksylowych [129, 130].



Rys. 8.24. Widma w podczerwieni (ν_{O-H} , T [K] \approx 298 – czerwone; ν_{O-H} , T [K] \approx 77 – niebieskie) polikrystalłów kwasu h_{10} -antraceno-9,10-dikarboksylowego [$9,10-C_{14}H_8(COOH)_2$], wraz z widmem Ramana (ν_{C-H} , T [K] \approx 298 – zielone)

8.2.1.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D wiązań wodorowych kryształów molekularnych kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego

Kryształy kwasu h_{10} -antraceno-9,10-dikarboksylowego wykazują umiarkowanie silną podatność na wymianę izotopową protonów cykli $(COOH)_2$, na co wskazują widma polikrystalicznej próbki odmiany izotopowej d_2 (rys. 8.25). Analogiczne zachowanie wykazują asocjaty kwasu h_6 -tereftalowego oraz wybrane, izomeryczne kwasy naftalenodikarboksylowe (tabela 8.1) [130].



Rys. 8.25. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz widmo Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone) próbki (KBr) kwasu d_2 -antraceno-9,10-dikarboksylowego [$9,10\text{-C}_{14}\text{H}_8(\text{COOD})_2$], dowodzące współwystępowania w preparacie asocjatu odmiany izotopowej h_{10} [$9,10\text{-C}_{14}\text{H}_8(\text{COOH})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,55$)

8.2.1.3. Efekty temperaturowe w widmach kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego

Zmienność temperaturowa widm ($\nu_{\text{O-H}}$) wyczerpująco sprotonowanej (h_{10}) próbki 9,10-ADA (rys. 8.24) pozostaje utrzymana na poziomie charakterystycznym dla czysto aromatycznych kwasów dikarboksylowych. Wartość stosunku intensywności gałęzi wysoko- do niskoenergetycznej widma wysokotemperaturowego jest większa od jedności. Obniżenie temperatury rejestracji pozwala wartość tę odwrócić. Zwraca uwagę fakt znacznego podobieństwa, w aspekcie dyskutowanych efektów, widm próbek izotopomerów h_{10} i d_2 (rys. 8.24 oraz 8.25).

8.2.1.4. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” angażujące mostki wodorowe kryształów kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego

Dyskusja fenomenu sprzężeń „dalekiego zasięgu” nie prowadzi, jak to miało miejsce w przypadku wybranych kwasów naftalenodikarboksylowych, do jednoznacznych wniosków. Najpewniej charakter podstawienia izotopowego H/D szkieletu antracenowego nie rzutuje znacznie na stabilność asocjatu wodorowych [130].

Jednakże fakt, iż kryształy podstawowej odmiany izotopowej pozostają trudnotopliwe

(tabela 8.3), pozwala wnioskować – analogicznie jak dla przypadków kwasów tereftalowego, fenyleno-1,4-diakrylowego oraz wybranych spośród izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych – o podwyższonej trwałości homoizotopowych asocjatów wodorowych [302].

Tabela 8.3. Temperatura topnienia kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego

Izotopomer	T_t [K]	t_t [°C]
h_{10}	614 – 615	341 – 342

Utrudnione, poprzez realizację dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, otrzymanie do badań strukturalnych monokryształów analizowanego związku, pozwala odnaleźć korelację wysokich wartości temperatury topnienia oraz energii sieci. Zachowanie to pozostaje analogiczne względem charakteryzującego kryształy kwasów tereftalowego (6.2.3), fenyleno-1,4-diakrylowego (7.4.1.4) oraz naftalenodikarboksylowych (8.1.3.7).

8.2.2. Wnioski z badań kryształów kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego

Niekonwencjonalnym oddziaływaniom dynamicznym „dalekiego zasięgu” o charakterze dynamicznym należy przypisać, szczególnie w temperaturach niskich, determinowanie własności spektralnych w zakresie podczerwieni (ν_{O-H}) izotopowo czystych (h_{10}) kryształów molekularnych kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego (rys. 8.24). Argumentacja ta wynika z obecności bardzo intensywnej gałęzi niskoenergetycznej analizowanego pasma [127, 130].

Założenie realizacji zidentyfikowanych ostatnio sprzężeń odnajduje dodatkowe potwierdzenie na drodze analizy przebiegu reakcji izotopomeryzacji H/D. Obserwowane w widmach próbki (KBr) d_2 -9,10-ADA (rys. 8.25) podstawowe efekty izotopowe uznać można za analogiczne względem charakteryzujących, między innymi, widma kryształów odpowiedniego izotopomeru kwasu tereftalowego. Umiarkowana tendencja do wymiany izotopowej H/D protonów grup funkcyjnych, nieco silniejsza niż dla przypadku kwasu h_6 -tereftalowego, wytłumaczona może być poprzez fakt osłabienia aromatycznego charakteru centralnego pierścienia układu antracenowego. Ponadto, rozkład cykli $(COOH)_2$ oraz $(COOD)_2$ w obrębie pojedynczych łańcuchów nie jest tym samym silnie zależny od składu izotopowego H/D sąsiadujących dimerów oraz, w szczególności, szkieletów cząsteczek. Stanowi ów fakt konsekwencję obniżenia symetrii asocjatów z racji obecności dwu pierścieni skondensowanych z pierścieniami podstawionymi, co

rzutuje na osłabienie charakteru aromatycznego pierścieni centralnych [130].

8.2.3. Rekapitulacja wniosków z prac nad problematyką własności spektralnych kryształów kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego

Determinującym własności spektralne w zakresie podczerwieni asocjatów (h_{10} oraz d_2) kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego pozostają dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu”. Ewolucja temperaturowa widm analizowanego związku, jak i charakterystyka przebiegu izotopomeryzacji H/D, wskazują, iż są one osłabione w konsekwencji obniżenia symetrii asocjatów. Zwiększenie obszaru delokalizacji elektronów π rzutuje na zróżnicowanie populacji gęstości elektronowej w obrębie szkieletów antracylenowych, przez co centralne ich pierścienie mają charakter *quasi*-alicykliczny.

8.3. Badania kwasów dikarboksylowych pochodnych naftalenu oraz antracenu – podsumowanie

Wyniki badań izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych pozwalają zidentyfikować rolę symetrii w dynamicznych oddziaływaniach kooperatywnych „dalekiego zasięgu”. Dowodzą one bowiem, iż od charakteru produktów przejściowych reakcji izotopomeryzacji H/D pozostaje uzależniona droga ich realizacji.

W przypadku kwasu antraceno-9,10-dikarboksylowego nie obserwuje się, paradoksalnie, nasilenia efektów izotopowych H/D, pomimo obecności rozbudowanych centrów aromatycznych. Jakościowe podobieństwo strukturalne względem kwasu tereftalowego nie rzutuje na sprzężenia pomiędzy cyklami $(\text{COOH})_2$, wbrew możliwości opisanie asocjatów analogicznymi strukturami granicznymi.

9. Podsumowanie eksperymentalno-teoretycznych badań kryształów molekularnych wyselekcjonowanych układów

Zrealizowane tytułem niniejszej dysertacji badania spektralne w zakresie podczerwieni kryształów molekularnych, w sieciach których zidentyfikować można łańcuchy stabilizowane centrosymetrycznymi dimerami cyklicznymi wiązań wodorowych, pozwoliły wykazać istnienie nowych wariantów dynamicznych oddziaływań kooperatywnych, determinujących procesy „samoorganizacji” izotopowej H/D. Zgromadzony materiał empiryczny pozwala jednoznacznie zauważyć, iż – obok klasycznego mechanizmu „samoorganizacji” izotopowej H/D, rządzącego rozkładem protonów oraz deuteronów w obrębie zespołów dimerowych, jak i realizacji temperaturowo zależnych sprzężeń typu Davydova – wśród wibronowych procesów generowania widm w dyskutowanym obszarze wyróżnić należy nowe, o bardzo złożonej naturze.

Badania zogniskowane na problematyce własności spektralnych w podczerwieni, ze szczególnym uwzględnieniem efektów izotopowych H/D, kryształów molekularnych kwasu bursztynowego (I – IV) ujawniły, iż oddziaływania w obrębie konstytuujących je wiązań wodorowych kryształów pozostają odmiennie zaznaczone w porównaniu do związków homologicznych. Widma otrzymane dla różnorodnych odmian izotopowych dyskutowanego związku udowodniły silną zależność drogi realizacji oddziaływań pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi a stopniem organizacji materii. Godnym podkreślenia pozostaje ponadto fakt istnienia zależności pomiędzy składem izotopowym zasocjowanych cząsteczek a zachowaniem spektralnym pasm ν_{O-H} („pierwotnych” oraz „szczątkowych”). Interpretacja ich okazała się możliwa przy założeniu realizacji dwu submechanizmów sprzężeń typu Davydova – „bok do boku” oraz „ogon do głowy” – współ z mechanizmem o podłożu hiperkoniugacyjnym.

Wykazywane przez kryształy molekularne kwasu bursztynowego, anomalne własności spektralne stały się bodźcem do rozszerzenia zakresu badań. Prace obejmujące rejestrację widm polikrystalicznych próbek izomerycznych kwasów benzenodikarboksylowych (V – XIV) pozwoliły jednoznacznie udowodnić, iż specyficzna struktura elektronowa zasocjowanych wodorowo molekuł ekstremalnie silnie różnicuje skalę efektów izotopowych H/D. Wykazano bowiem, iż selektywne podstawienie protonami bądź deuteronami pierścieni aromatycznych istotnie determinuje wydajność reakcji izotopomeryzacji H/D w obrębie scyklizowanych grup karboksylowych. Oznacza to, innymi słowy, że oscylacje wiązań C–H oraz C–D – niezaangażowanych w tworzenie mostków – wpływają na energię stabilizacji sieci krystalicznych.

Zidentyfikowane w toku badań zjawisko – dynamiczne oddziaływania kooperatywne „dalekiego zasięgu” – stanowi źródło anomalnej reaktywności protonów cykli (COOH)₂ nie tylko izotopowo czystych kryształów kwasu tereftalowego, ale również związków izomerycznych. Fakt ten wymusił konieczność podjęcia badań spektralnych układów cząsteczkowych, różniących się tak charakterem podstawienia rdzeni centralnych, jak i samą ich naturą chemiczną. Adekwatnym zatem stało się objęcie pracami, obok przypadku alicyklicznego kwasu dikarboksylowego (XV i XVI), aromatycznych kwasów dikarboksylowych, których grupy funkcyjne pozostają odseparowane od rdzeni π -elektronowych (XVII – XXIV). Badania te udowodniły jednoznacznie istnienie korelacji pomiędzy konstytucją elektronową asocjatów a skalą niekonwencjonalnych sprzężeń „dalekiego zasięgu” (w ujęciu pierwszego lub drugiego rzędu rachunku zaburzeń Herzberga-Tellera).

Objęcie pracami eksperymentalnymi wybranych, izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych (XXV – XXXVIII), jak i będącego derywatem antracenu (XXXIX oraz XL), ujawniło naturę zależności drogi realizacji dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” od symetrii. Wykazano bowiem, iż czynnikiem limitującym wskazane oddziaływania pozostaje trwałość przejściowych form zdysocjowanych molekuł, tworzących wodorowo stabilizowane asocjaty.

W suplemencie niniejszej dysertacji przedłożono wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni kryształów molekularnych wybranych kwasów dikarboksylowych, których własności nie pozwalają na przypisanie ich do naczelnego wątku. Proponowana forma prezentacji materiału empirycznego podyktowana pozostaje odmienną specyfiką własności spektralnych, wykazywanych przez niearomatyczne kwasy dikarboksylowe, w konfrontacji z zachowaniem kwasów, których cząsteczki stanowią pochodne mono- oraz policyklicznych węglowodorów o dwojakim charakterze chemicznym.

10. Dokonania badań

Do kluczowych osiągnięć niniejszej dysertacji zaliczyć należy:

- uzyskanie bardzo bogatego materiału doświadczalnego z zakresu spektroskopii w zakresie podczerwieni wodorowo związanych kryształów molekularnych modelowych kwasów dikarboksylowych o różnorodnej konstytucji;
- interpretacja własności spektralnych poli- oraz monokryształów odmian izotopowych h_6 , d_6 , d_2 oraz d_4 kwasu bursztynowego, zależnych od względnie silnych oddziaływań kooperatywnych dynamicznych „dalekiego zasięgu”;
- identyfikację oraz stworzenie teorii dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, celem wykazania, iż – ekstremalnie silne – wibronowe oddziaływania dynamiczne kooperatywne angażują nie tylko dimery wiązań wodorowych, lecz większe fragmenty wodorowo zasocjowanych łańcuchów kwasu h_6 -tereftalowego oraz innych dikarboksylowych kwasów aromatycznych, co w konsekwencji pozwala także na interpretację wykazywanych przezeń własności termodynamicznych;
- możliwość ilościowego wyjaśnienia, w ujęciu poprawki wyższego rzędu rachunku zaburzeń Herzberga-Tellera, dodatkowego wkładu do energii stabilizacji homoizotopowych asocjatów wodorowych kwasu h_6 -tereftalowego, wnoszonego przez sprzężenie drgań ν_{O-H} oraz ν_{C-H} ;
- zaproponowanie na gruncie teorii dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu” wytłumaczenia, w świetle efektów termodynamicznych oraz spektralnych w podczerwieni, natury fenomenu zależności wykazywanej przez kryształy molekularne kwasów tereftalowego oraz ftalowego podatności na rozcieńczenie deuteronomi stabilizujących je wiązań wodorowych od składu izotopowego H/D fragmentów cząsteczek, które nie pozostają zaangażowane w ich tworzenie;
- przeprowadzenie analiz spektroskopowych izotopowo czystych oraz rozcieńczonych deuteronomi (h_8 oraz d_2) wyselekcjonowanych, izomerycznych kwasów naftalenodikarboksylowych, celem wykazania – na podstawie wysoko- oraz niskotemperaturowych widm w zakresie podczerwieni próbek polikrystalicznych – korelacji konstytucji elektronowej asocjatów wodorowych i drogi realizacji wibronowych sprzężeń „dalekiego zasięgu”;
- wykazanie bardzo silnego determinowania kinetyki reakcji izotopomeryzacji H/D kryształów wybranych kwasów naftalenodikarboksylowych przez, obok dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, efekty elektronowe, czego następstwo

stanowi odaromatyzowanie produktów przejściowych reakcji izotopomeryzacji H/D, prowadzące do utrzymania jednorodnego składu izotopowego H/D asocjatów;

- ujawnienie wpływu czynnika symetrii – względnych dystansów pomiędzy grupami karboksylowymi oraz podstawienia w pozycjach α i β – na wykazywane przez kryształy badanych kwasów naftalenodikarboksylowych anomalia natury fizykochemicznej (brak korelacji pomiędzy wartościami temperatur topnienia i tendencją do wymiany izotopowej H/D w obrębie grup funkcyjnych);
- wyznaczenie struktury krystalograficznej kwasu h_{14} -fenyleno-1,4-dipropionowego.

III.

Suplement

11. Wyniki dodatkowych badań spektroskopowych w podczerwieni

Przedstawiony w niniejszym suplemencie materiał dokumentuje badania układów molekularnych, których zachowanie spektralne nie pozwoliło uznać je za naczelne filary pracy. Wynika to z faktu, iż analizowane w pracy efekty spektralne charakterystyczne pozostają wyłącznie dla aromatycznych kwasów dikarboksylowych.

11.1. Kwasy fumarowy oraz maleinowy

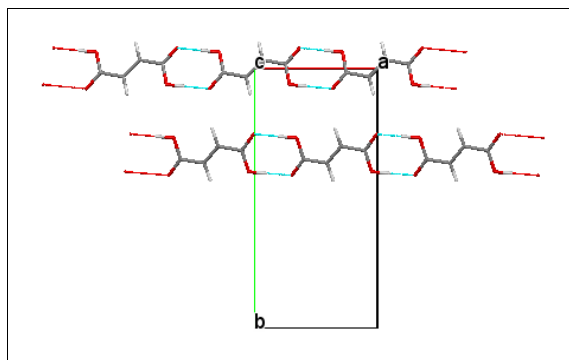
Bazując na rezultatach badań spektroskopowych kryształów kwasu bursztynowego, adekwatnym wydaje się rozwinięcie wątku, skupiającego się nad problematyką zachowania spektralnego dikarboksylowych kwasów nienasyconych. Badania te wykazały, iż obecność w obszarach niezaangażowanych w tworzenie wiązań wodorowych orbitali π umożliwia realizację sprzężeń wibronowych pomiędzy mostkami sąsiadujących cykli $(\text{COOH})_2$. Dyktuje to wybór do dalszych badań dwu odmian izotopowych kwasu fumarowego (FA) – h_4 $[(E)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2]$ oraz d_2 $[(E)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOD})_2]$ (wzory XLI i XLII tabeli 5.1). Pracami eksperymentalnymi objęto ponadto związek izomeryczny – kwas maleinowy (MA). Do badań włączono dwa jego izotopomery – h_4 $[(Z)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2]$ i d_2 $[(Z)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOD})_2]$ (wzory XLIII oraz XLIV tabeli 5.1) [129, 130].

11.1.1. Struktury krystalograficzne izomerycznych kwasów butenodiowych

11.1.1.1. Izotopomery h_4 $[(x)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2]$ (x : E ; Z)

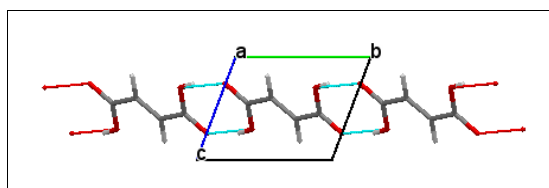
Kryształy kwasu h_4 -fumarowego występują w dwu odmianach polimorficznych: α oraz β [266 – 269].

Komórki elementarne ($P2_1/c$) kryształów odmiany polimorficznej α opisują następujące parametry: a [\AA] = 7,619; b [\AA] = 15,014; c [\AA] = 6,686; β [$^\circ$] = 112,0; Z = 6. Stabilizowane dimerami $(\text{COOH})_2$ łańcuchy cząsteczek leżą w płaszczyźnie (001). Projektację sieci kryształów kwasu α -fumarowego (izotopomeru h_4) ilustruje rys. 11.1 [266].



Rys. 11.1. Fragment sieci przestrzennej, wraz z wyróżnioną komórką elementarną, kryształów kwasu h_4 - α -fumarowego [α -(*E*)-C₂H₂(COOH)₂] w projekcji prostopadłej do płaszczyzny *ab*

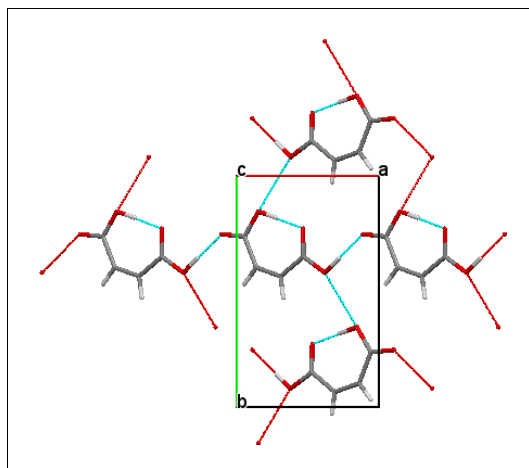
Parametry sieci kryształów układu trójskośnego (środek symetrii) formy β : a [Å] = 5,264(3); b [Å] = 7,618(3); c [Å] = 4,487(2); α [°] = 106,85(5); β [°] = 86,34(5); γ [°] = 134,93(8); Z = 1. Zasocjowane poprzez cykle wiązań wodorowych łańcuchy molekuł zorientowane są w kierunku [010]. Rzut sieci przestrzennej kryształów kwasu β -fumarowego (izotopomeru h_4) ilustruje rys. 11.2 [267].



Rys. 11.2. Projekcja sieci krystalicznej kwasu h_4 - β -fumarowego [β -(*E*)-C₂H₂(COOH)₂] względem osi *a*

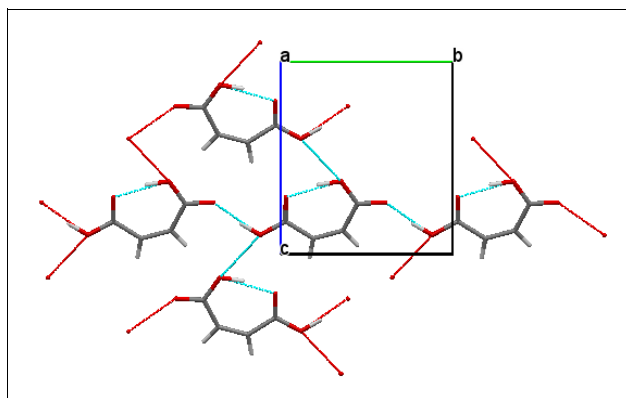
Cząsteczki kwasu h_4 -maleinowego wykazują tendencję do tworzenia kryształów układu jednoskośnego, występujących w dwu odmianach polimorficznych [262 – 265].

Komórki elementarne kryształów ($P2_1/c$) odmiany polimorficznej I (α) opisuje zestaw parametrów: a [Å] = 7,4749(8); b [Å] = 10,0849(12); c [Å] = 7,5465(7); β [°] = 124,423(6); Z = 4. Zasocjowane poprzez cykle wiązań wodorowych łańcuchy molekuł zorientowane są w płaszczyźnie (001). Rzut analizowanej komórki elementarnej kryształów odmiany polimorficznej I kwasu maleinowego (izotopomeru h_4) przedstawiono na rys. 11.3.



Rys. 11.3. Struktura asocjatów wodorowych kryształów kwasu h_4 - α -maleinowego [α -(Z)-C₂H₂(COOH)₂]

Parametry przestrzenne charakteryzujące kryształy (Pc) odmiany polimorficznej II (β) są następujące: a [Å] = 3,6933(3); b [Å] = 7,4840(5); c [Å] = 8,5933(7); β [°] = 102,220(3); $Z = 2$. Spajane cyklami (COOH)₂ łańcuchy molekuł przecinają komórki elementarne w kierunku [101]. Projekcję sieci przestrzennej kryształów odmiany polimorficznej II kwasu maleinowego (izotopomeru h_4) przedstawiono na rys. 11.4 [262].



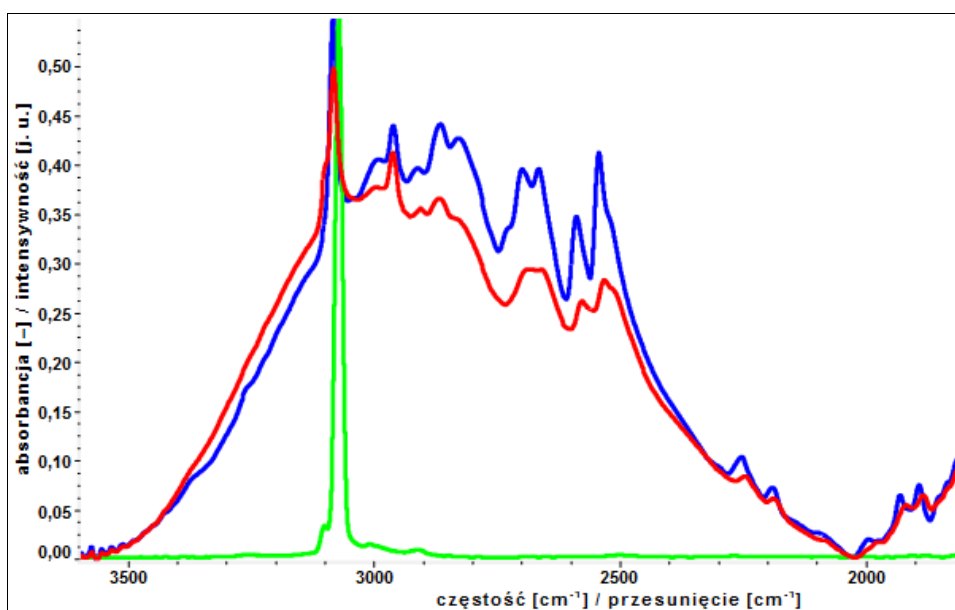
Rys. 11.4. Rzut komórki elementarnej kryształów kwasu h_4 - β -maleinowego [β -(Z)-C₂H₂(COOH)₂]

11.1.2. Widma w podczerwieni kwasów fumarowego oraz maleinowego

11.1.2.1. Analiza pasm ν_{O-H}

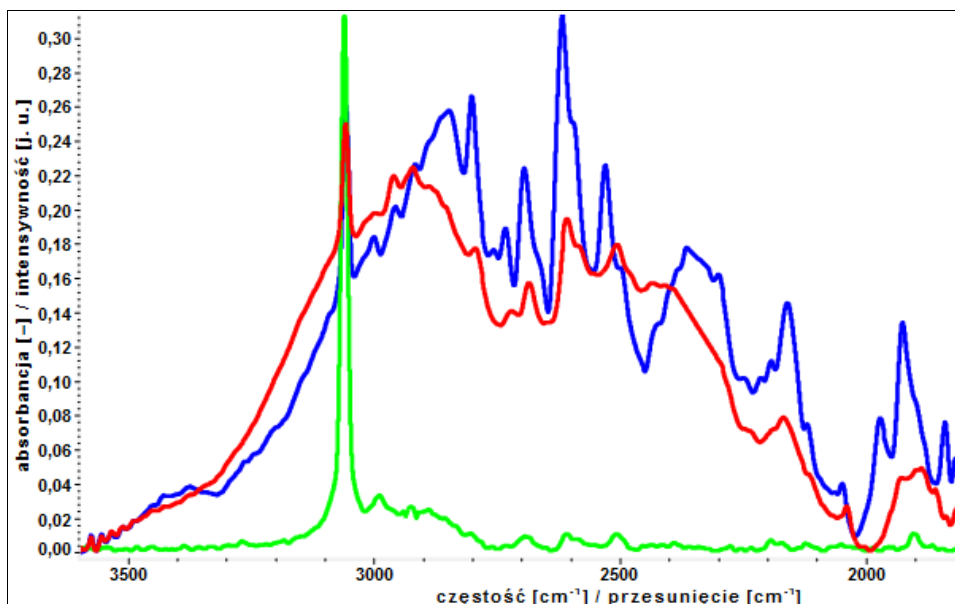
Własności spektralne w zakresie podczerwieni polikryształów kwasu h_4 -fumarowego, analizowane na podstawie widm wysoko- oraz niskotemperaturowego (rys. 11.5), pozwalają odnaleźć pewne subtelne różnice względem zachowania asocjatów wodorowych izotopomeru h_4

kwasu maleinowego.



Rys. 11.5. Widma w podczerwieni (ν_{O-H} , T [K] ≈ 298 – czerwone; ν_{O-H} , T [K] ≈ 77 – niebieskie), wraz z widmem ramanowskim (ν_{C-H} , T [K] ≈ 298 – zielone), polikryształów kwasu h_4 -fumarowego [(*E*)-C₂H₂(COOH)₂]

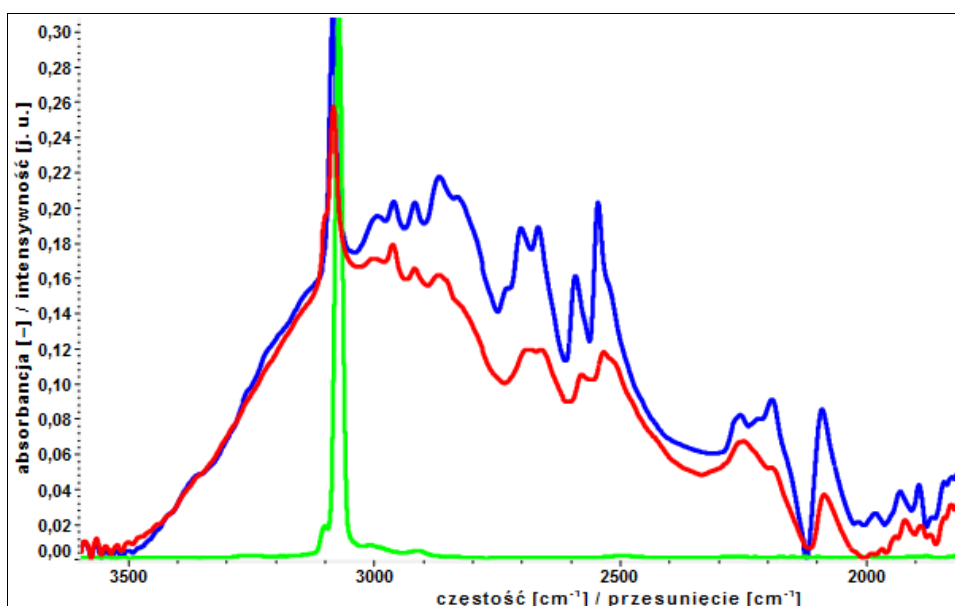
Ponadto, widma w zakresie spektralnym podczerwieni próbek rozproszonych w pastylkach (KBr) perprotonowanych odmian kryształów kwasów fumarowego oraz bursztynowego pozostają zbliżone, w przeciwieństwie do zarejestrowanych dla odpowiedniego izotopomeru kwasu maleinowego (rys. 11.6). Należy w tym miejscu podkreślić, iż analiza problemu zmienności temperaturowej widm pozwala ponadto bezsprzecznie wykluczyć rodzinę homologicznych kwasów α,ω -dikarboksylowych jako układów molekularnych, mogących stanowić odniesienie w dalszej części dyskusji.



Rys. 11.6. Widma w zakresie podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) polikryształów kwasu h_4 -maleinowego [$(Z)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$], porównane z widmem Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone)

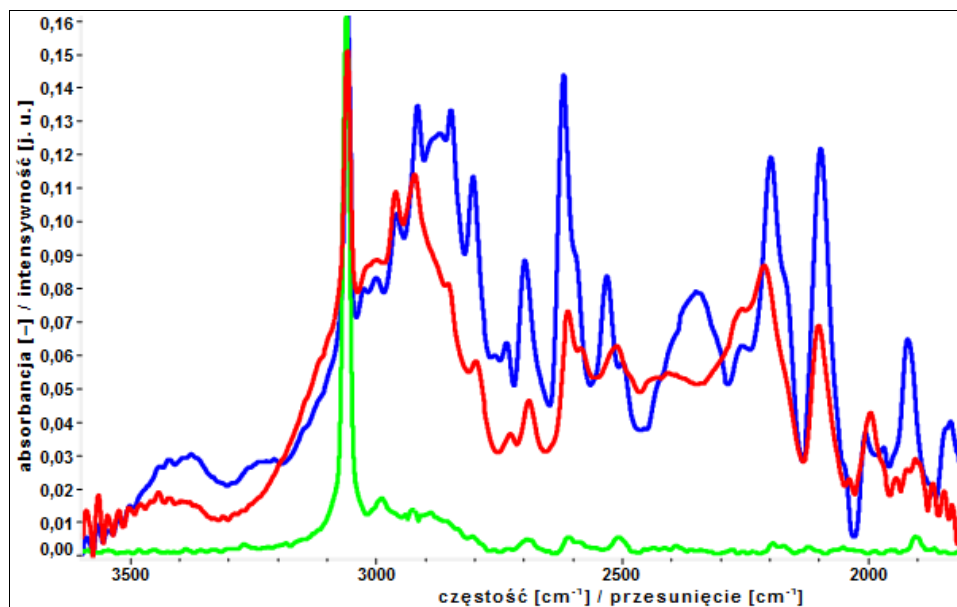
11.1.2.2. Efekty rozcieńczenia izotopowego H/D

Widma kwasu d_2 -fumarowego (rys. 11.7) dowodzą regularności efektów izotopowych H/D.



Rys. 11.7. Widma w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$ – niebieskie) oraz widmo ramanowskie ($\nu_{\text{C-H}}$, $T [\text{K}] \approx 298$ – zielone) próbki kwasu d_2 -fumarowego [$(E)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOD})_2$] o znacznej zawartości kryształów izotopomeru h_4 [$(E)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,19$)

Zwraca bowiem uwagę, obok zachowania dwugałęziowej struktury widm wysoko- oraz niskotemperaturowego, obecność niewykształconych pasm $\nu_{\text{O-D}}$. Sygnalizowane zachowanie nie odnajduje swego odpowiednika w widmie rozcieńczonej izotopowo deuteronami próbki kwasu izomerycznego (rys. 11.8) [130].



Rys. 11.8. Widma otrzymane w podczerwieni ($\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 298 – czerwone; $\nu_{\text{O-H}}$, $\nu_{\text{O-D}}$, T [K] ≈ 77 – niebieskie) oraz widmo Ramana ($\nu_{\text{C-H}}$, T [K] ≈ 298 – zielone) polikryształów kwasu d_2 -maleinowego [(Z)-C₂H₂(COOD)₂], stanowiących – zbliżoną do równomolowej – mieszaninę względem odmiany h_4 [(Z)-C₂H₂(COOH)₂] ($W_{\text{H/D}} \approx 0,43$)

Struktury subtelne widm wysoko- oraz niskotemperaturowego próbki polikrystalicznej izotopomeru d_2 kwasu maleinowego są złożone. Kontury „szczątkowych” pasm $\nu_{\text{O-H}}$ pozostają zbliżone względem odpowiadającym im pasmom widm odmiany czystej izotopowo. Konkluzja ta dotyczy, w szczególności, widm otrzymanych w temperaturze bliskiej wrzenia ciekłego azotu. Ponadto, zgromadzony materiał badawczy każe przypuszczać, iż podatność asocjatów podstawowej odmiany izotopowej analizowanego związku do wymiany protonów na deuterony scyklizowanych grup funkcyjnych nie jest silnie zaznaczona.

11.1.2.3. Efekty temperaturowe obserwowane w widmach kwasów butenodiowych

Zmienność temperaturowa widm h_4 -FA okazuje się nie być znaczna. Punkt wyjścia do jej dyskusji winna stanowić analiza stosunku intensywności gałęzi wysoko- i niskoenergetycznej widma zarejestrowanego w temperaturze pokojowej. Gałęzie pasma $\nu_{\text{O-H}}$ charakteryzują się bardzo

zbliżoną intensywnością. Wielkość ta wydaje się nie stanowić funkcji temperatury. Paradoksalnie, bardzo podobne wnioski przedstawić można na drodze analizy ewolucji temperaturowej „szczątkowych” pasm ν_{O-H} . Wynika z tego, iż rozcieńczenie izotopowe H/D nie wywiera istotnego wpływu na zmienność temperaturową widm. Podkreślić jednakże należy fakt niskiej wydajności procesu izotopomeryzacji.

Skala ewolucji temperaturowej widm w podczerwieni próbki polikrystalicznej h_4 -MA pozostaje wyraźnie odmienna od obserwowanej w widmach kwasów α,ω -dikarboksylowych. Zachowanie takowe nie może zostać uznane jako anomalne. Wyniki te pozostają jakościowo zbieżne względem otrzymanych dla kryształów kwasu h_4 -fumarowego. Uwagę zwraca bowiem brak wyraźnego zróżnicowania energetycznego gałęzi widm wysokotemperaturowych (ν_{O-H}) [130].

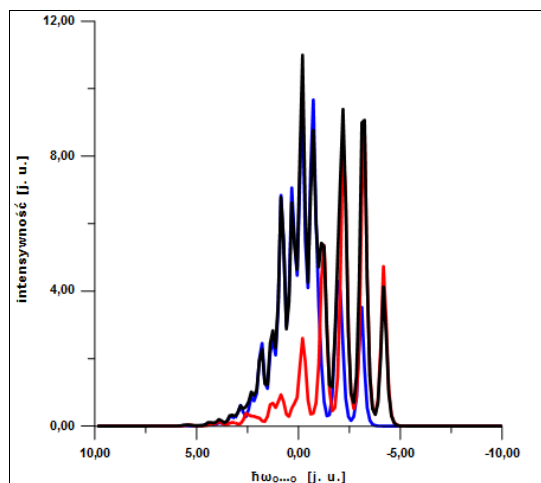
11.1.2.4. Efekty izotopowe H/D w widmach rozcieńczonych deuteronomi kryształów kwasów butenodiowych

Zasygnalizowany (11.1.2.2) problem obniżonej podatności na wymianę izotopową asocjatów (h_4) kwasów maleinowego oraz – w szczególności – fumarowego, czego dowód stanowi obecność słabo wykształconych pasm ν_{O-D} widm (d_2) dyskutowanych związków, stanowi przyczynek do dyskusji o istnienie wysoce niekonwencjonalnych efektów izotopowych H/D.

11.1.3. Rezultaty symulacji numerycznych widm empirycznych

11.1.3.1. Izotopomery h_4 [(x)-C₂H₂(COOH)₂ (x: E; Z)]

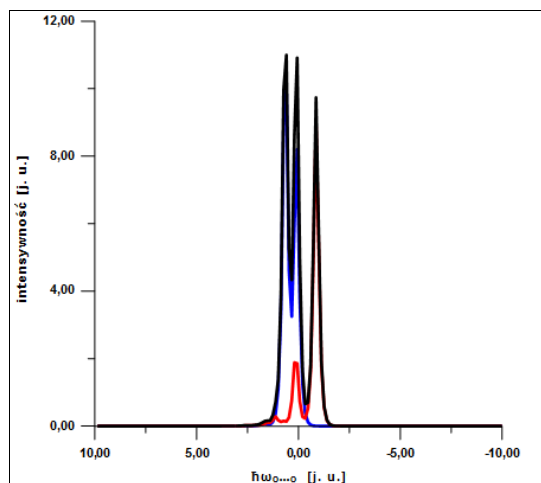
Teoria „silnego sprzężenia”, stanowiąca bardzo efektywne narzędzie interpretacyjne w badaniach spektroskopowych wodorowo związanych układów, stabilizowanych cyklami mostków, okazuje się środkiem nie w pełni adekwatnym do rozwiązywania problemów dyskutowanych obecnie. Wynika to z niezadowalającej zbieżności rezultatu obliczeń w ramach modelu Maréchała-Witkowskiego (rys. 11.9) z empirycznymi widmami (ν_{O-H}) niskotemperaturowymi w zakresie podczerwieni próbek polikrystalicznych (h_4) MA oraz FA.



Rys. 11.9. Widmo (ν_{O-H} , $T [K] \approx 77$) numeryczne ($b_H = 1,5$; $C_0 = 0,9$; $C_1 = -0,3$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,7$; $\Omega_{O-H} [\text{cm}^{-1}] = 85,0$; gałąź – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź długofalowa – pasmo „minus”, czerwone; superpozycja – pasmo czarne) próbek kwasów h_4 -fumarowego $[(E)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2]$ oraz h_4 -maleinowego $[(Z)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2]$

11.1.3.2. Izotopomery d_2 $[(x)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOD})_2$ (x : E ; Z)]

Z racji obniżonej tendencji kryształów h_4 -FA do wymiany izotopowej H/D w obrębie cykli $(\text{COOH})_2$, ocena celowości wykorzystania teorii „silnego sprzężenia” (rys. 11.10) jest utrudniona. Zaprezentowane widmo empiryczne, otrzymane w warunkach niskotemperaturowych, pozwala zauważyć, iż – w przeciwieństwie do przypadku asocjatu izotopowo czystych – interpretacja w ramach modelu Maréchała-Witkowskiego pozwala odtworzyć ilościowo problematyczny obszar spektralny (ν_{O-D}). Ponadto, modelowanie widma niskotemperaturowego (ν_{O-D}) próbki polikrystalicznej d_2 -MA napotyka – podobnie jak w przypadku dyskusowanego izotopomeru h_4 (11.1.3.1) – na trudności. Dowód tego stanowi niemożność uzyskania w pełni satysfakcjonującego widma numerycznego, będącego rezultatem obliczeń modelowych w ramach teorii „silnego sprzężenia”.



Rys. 11.10. Opracowane w ramach teorii Maréchała-Witkowskiego ($b_D = 0,4$; $C_0 = 0,5$; $C_1 = -0,3$; $F^+ = 1,0$; $F^- = 0,6$; $\Omega_{0\cdots 0} [\text{cm}^{-1}] = 85,0$; gałąź krótkofalowa – pasmo „plus”, niebieskie; gałąź niskoenergetyczna – pasmo „minus”, czerwone; złożenie pasm składowych – obwiednia czarna) widmo numeryczne, stanowiące rezultat symulacji widm w obszarze spektralnym podczerwieni ($\nu_{\text{O-D}}$, $T [\text{K}] \approx 77$) próbek (KBr) kwasów d_2 -fumarowego $[(E)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOD})_2]$ oraz d_2 -maleinowego $[(Z)\text{-C}_2\text{H}_2(\text{COOD})_2]$

11.1.4. Interpretacja wyników badań spektralnych w zakresie podczerwieni

Zarejestrowane w zakresie spektralnym podczerwieni widma wysoko- oraz niskotemperaturowe próbki (KBr) kwasu h_4 -fumarowego dowodzą, iż determinujące ich struktury subtelne oddziaływania wibronowe pozostają analogiczne względem odpowiedzialnych za generowanie widm czystych izotopowo polikryształów kwasu bursztynowego. Ich nasilenie pozostaje zbliżone względem wskazanego związku, natomiast w ich intensyfikacji ustępuje kwas izomeryczny [130].

Zarejestrowane w zakresie podczerwieni, w odmiennych warunkach temperaturowych, widma polikryształów h_4 -MA, wskazują na znaczny udział wariantu „ogon do głowy” oddziaływań typu Davydova. Dowód przynosi analiza widma wysokotemperaturowego diskutowanego izotopomeru, wykazującego jakościowe podobieństwo względem widma próbki polikrystalicznej kwasu h_6 -bursztynowego [129, 130].

Wytlumaczenie względnie niskiej podatności asocjatów h_4 -FA na wymianę izotopową H/D protonów cykli $(\text{COOH})_2$ (rys. 11.7) możliwe pozostaje wyłącznie przy założeniu realizacji złożonego mechanizmu sprzężenia mostków wodorowych. Proces ten angażuje wiązania wodorowe sąsiadujących dimerów, a nie wyłącznie cykle odrębnie. Następstwem badanego fenomenu jest nielosowe grupowanie się dimerów $(\text{COOH})_2$ oraz $(\text{COOD})_2$ w obrębie pojedynczych łańcuchów

zasocjowanych cząsteczek. Tendencja do skupiania się w homoizotopowych jednostkach domenowych cykli wodorowych przyczynia się do wyraźnego obniżenia, na tle równolegle analizowanego przypadku kryształów molekularnych związku izomerycznego, wydajności diskutowanego procesu.

Stwierdzony brak inwersji intensywności gałęzi wysoko- oraz niskoenergetycznej (ν_{O-H}) widm zarejestrowanych w funkcji temperatury potwierdza, iż zachowanie spektralne kryształów molekularnych h_4 -FA można przypisać realizacji w stopniu niezaniechanym współbieżnego wariantu sprzężeń pomiędzy wiązaniami wodorowymi, którego mechanizm zakłada oddziaływania typu bocznego, zachodzące na poziomie pojedynczych cykli. Względny udział mechanizmu sprzężenia ekscytonowego typu „bok do boku” pozostaje praktycznie niezależny od temperatury. Wykazywane przez izotopowo rozcieńczzone deuteronomi asocjaty analizowanego związku zachowanie spektralne w podczerwieni pozwala sądzić o istnieniu oddziaływań, których natura pozostaje identyczna z determinującymi właściwość kryształów czystych izotopowo [130].

Praktyczna niezmiennosc skali efektów temperaturowych, obserwowanych w widmach izotopomerów h_4 i d_2 kwasu maleinowego, świadczy o utrzymaniu przez diskutowany układ izotopowo rozcieńczony deuteronomi realizacji mechanizmu, angażującego mostki sąsiadujących cykli $(COOH)_2$ lub $(COOD)_2$. Uprzywilejowane jest zatem zachowanie, w obrębie domen, homoizotopowych zespołów wiązań wodorowych.

Należy zauważyć, iż przypadek MA nie może być potraktowany jako analogon, w analizowanym aspekcie, asocjatu kwasu bursztynowego. Wynika to z faktu, iż – pomimo zbliżonej konstytucji szkieletów – kryształy molekularne kwasu maleinowego wykazują zachowanie zbliżone do charakteryzujących spektralnie, dotychczas badane w Zakładzie Fizyki Chemicznej, kryształy kwasów α,ω -dikarboksylowych. Wniosek ten wypływa wprost z analizy efektów temperaturowych, charakteryzujących widma odmian perprotonowanych i deuterowanych w obrębie grup funkcyjnych kwasów bursztynowego, glutarowego, adypinowego, pimelinowego oraz maleinowego. W przypadku pierwszego z wymienionych związków stwierdza się bardzo silną zależność pomiędzy składem izotopowym H/D a zachowaniem pasm ν_{O-H} (w tym „szczątkowych”) [129, 130].

Odmienne trwałość asocjatu wodorowych kwasów fumarowego oraz maleinowego odnajduje, obok konsekwencji spektralnych, odzwierciedlenie w zróżnicowanej tendencji do przejścia w stan ciekły. Dla izomerycznych kwasów obserwuje się ponadto znaczną różnicę rozpuszczalności w H_2O . Powyższe konstatacje wsparte są zestawieniem wartości odpowiednich wielkości (tabela 11.1) [303 – 307].

Tabela 11.1. Zestawienie temperatur topnienia oraz masowych ułamków nasyconych roztworów wodnych izomerycznych kwasów butenodiowych

Izomer	Izotopomer	T_t [K]	t_t [°C]	x_m^{298} [–]
<i>E</i>	h_4	572	299	$8,683 \cdot 10^{-3}$
<i>Z</i>		408	135	$8,05 \cdot 10^{-1}$

11.1.5. Dyskusja wyników obliczeń numerycznych

W świetle zaproponowanej interpretacji własności spektralnych w zakresie podczerwieni polikryształów FA (ν_{O-H}), przypisanie dimerom cykli $(COOH)_2$ roli kluczowych źródeł obserwowanych efektów jest adekwatne. Z racji nieznacznego wpływu rozcieńczenia izotopowego H/D na charakter oddziaływań pomiędzy cyklami mostków, w szczególności modyfikacji wielkości względnych udziałów wariantów „ogon do głowy” oraz „bok do boku” oddziaływań typu Davydova, teoria „silnego sprzężenia” nie może stanowić narzędzia interpretacyjnego własności spektralnych w podczerwieni asocjatów kwasu h_4 -fumarowego [130].

Konfrontacja widm empirycznego oraz teoretycznego, opracowanego w oparciu o teorię „silnego sprzężenia”, potwierdza, iż natura mechanizmów generowania widm w zakresie podczerwieni polikryształów czystej izotopowo odmiany MA jest złożona. Może być ona jednakże wytłumaczona na gruncie modelu, którego formalizm opisuje wyłącznie oddziaływania w obrębie cykli $(COOH)_2$. Prawidłowa interpretacja musi zakładać udział elektronów zdelokalizowanych w przebiegu sprzężeń [129, 130].

Z racji nieznacznego wpływu rozcieńczenia izotopowego H/D na charakter oddziaływań pomiędzy cyklami mostków, w szczególności modyfikacji wielkości względnych udziałów wariantów „ogon do głowy” oraz „bok do boku” oddziaływań typu Davydova, teoria „silnego sprzężenia” może stanowić narzędzie interpretacyjne własności spektralnych w zakresie podczerwieni asocjatów d_2 -FA [130].

Jej zastosowanie nie jest ponadto wykluczone w przypadku izotopowo rozcieńczonej odmiany kwasu izomerycznego. Fakt zachodzenia umiarkowanie silnych oddziaływań pomiędzy cyklami mostków wodorowych, uwarunkowanych konstytucją, podlegających osłabieniu w następstwie rozcieńczenia izotopowego H/D, pozwala poddać interpretacji własności spektralne w podczerwieni asocjatów d_2 -MA na gruncie teorii Maréchała-Witkowskiego [129, 130].

11.1.6. Podsumowanie badań spektroskopowych kwasów butenodiowych

Wynikająca z konstytucji zasocjowanych wodorowo molekuł kwasu fumarowego silniejsza tendencja do delokalizacji ładunku elektronowego w obrębie domen cykli $(\text{COOH})_2$ oraz $(\text{COOD})_2$ pozwala wytłumaczyć naturę dynamicznych oddziaływań kooperatywnych „dalekiego zasięgu”, manifestujących się poprzez anomalny przebieg efektów izotopowych H/D oraz temperaturowych, zidentyfikowanych dotychczas w widmach izotopowo czystych kryształów kwasu bursztynowego. Pomimo nieobecności w molekułach dyskutowanego związku rozległych rdzeni π -elektronowych, własności spektralne w podczerwieni pozostają ściśle zbieżne z charakteryzującymi widma odpowiednich izotopomerów – wyczerpująco sprotonowanych oraz rozcieńczonych deuteronami w obrębie grup funkcyjnych – aromatycznych kwasów monokarboksylowych.

Wykazywanie przez asocjaty kwasu h_4 -maleinowego pośrednich własności spektralnych w zakresie podczerwieni pomiędzy związkami alifatycznymi i aromatycznymi jest uwarunkowana obecnością centrów nienasyconych, zorientowanych względem wiązań wodorowych w sposób uniemożliwiający realizację silnych oddziaływań pomiędzy scyklizowanymi grupami funkcyjnymi. Nie są one, jak w przypadku molekuł FA, znaczne, jednakże – w opozycji do cząsteczek kwasu bursztynowego – pozostają silniej zaznaczone [129, 130].

IV.

Literatura

1. W.M. Latimer, W.H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) 1419.
2. D. Hadži (ed.), Hydrogen bonding. Papers presented at the Symposium on Hydrogen Bonding held at Ljubljana, 29 July – 3 August 1957, Pergamon Press, London 1959.
3. G.C. Pimentel, A.L. McClellan, The hydrogen bond, W.H. Freeman and Company, San Francisco, London 1960.
4. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (eds.), The hydrogen bond. Recent developments in theory and experiments, pt. 1, Theory, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1976.
5. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (eds.), The hydrogen bond. Recent developments in theory and experiments, pt. 2, Structure and spectroscopy, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1976.
6. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (eds.), The hydrogen bond. Recent developments in theory and experiments, pt. 3, Dynamics, thermodynamics and special systems, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1976.
7. H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas (eds.), Molecular interactions, vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester 1980.
8. H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas, M. Redshaw (eds.), Molecular interactions, vol. 2, John Wiley & Sons, Chichester 1981.
9. D. Hadži (ed.), Theoretical treatments of hydrogen bonding, John Wiley & Sons, Chichester 1997.
10. G.A. Jeffrey, An introduction to hydrogen bonding, Oxford University Press, New York 1997.
11. H.T. Flakus, Chem. Phys. 62 (1981) 103.
12. H.T. Flakus, J. Mol. Struct. 318 (1994) 15.
13. H.T. Flakus, A. Bryk, J. Mol. Struct. 372 (1995) 215.
14. H.T. Flakus, A. Bryk, J. Mol. Struct. 372 (1995) 229.
15. H.T. Flakus, A. Bryk, J. Mol. Struct. 385 (1996) 35.
16. H.T. Flakus, Pol. J. Chem. 77 (2003) 489.
17. H.T. Flakus, K. Rogosz, J. Mol. Struct. 443 (1998) 265.
18. H.T. Flakus, A. Machelska, J. Mol. Struct. 447 (1998) 97.
19. H.T. Flakus, A. Miros, P.G. Jones, J. Mol. Struct. 604 (2002) 29.
20. H.T. Flakus, J. Mol. Struct. 646 (2003) 15.
21. G.A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen bonding in biological structures, Springer-Verlag, Berlin 1991.
22. Y. Maréchal, The hydrogen bond and the water molecule. The physics and chemistry of water, aqueous and bio media, Elsevier, Amsterdam 2007.
23. G.R. Desiraju, T. Steiner, The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology, Oxford University Press, Oxford 2001.
24. J.D. Watson, F.H.C. Crick, Nature 171 (1953) 737.
25. K. Harata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (1978) 1644.
26. T. Aree, B. Schulz, G. Reck, J. Incl. Phenom. Macro. 47 (2003) 39.
27. K. Lindner, W. Saenger, Angew. Chem. Int. Ed. 17 (1978) 694.
28. F. Kimura, W. Oshima, H. Matsumoto, H. Uekusa, K. Aburaya, M. Maeyama, T. Kimura, Cryst. Eng. Comm. 16 (2014) 6630.
29. C.W. Wright, J.D. Philpson, J.N. Lisgarten, R.A. Palmer, J. Chem. Cryst. 29 (1999) 449.
30. R.E. Fields, M.J. Heeg, R.W. Taylor, Acta Crystallogr. C 42 (1986) 114.
31. A.K. Boal, F. Ilhan, J.E. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, P. Russel, V.M. Rotello, Nature (London) 404 (2000) 746.
32. J.F. Kang, J. Zaccaro, A. Ulman, A. Myerson, Langmuir 16 (2000) 3791.

33. E. Matsushita, T. Matsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 200.
34. L. Longenberger, G. Mills, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 475.
35. K.S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Amer. Chem. Soc.* 118 (1996) 11960.
36. A.K. Baev, *Specific intermolecular interactions of organic compounds*, Springer-Verlag, Berlin 2012.
37. D.P. Craig, S.H. Walmsley, *Excitons in molecular crystals. Theory and applications*, W.A. Benjamin, New York, Amsterdam 1968.
38. S.A.C. McDonald, A.D. Buckingham, *Chem. Phys. Lett.* 182 (1991) 551.
39. Z. Kisiel, A.C. Legon, D.J. Millen, P. Roy. Soc. Lond. A Mat. 381 (1982) 419.
40. A.C. Legon, L.C. Willoughby, *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982) 333.
41. A.C. Legon, D.J. Millen, *Chem. Soc. Rev.* 21 (1992) 71.
42. P.D. Aldrich, S.G. Kukolich, E.J. Campbell, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 3521.
43. E.M. Stuve, N. Kizhakevariam, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1993) 2217.
44. M. Sumetskii, *J. Phys. Condens. Mat.* 3 (1991) 2651.
45. M.W. Ribarsky, W.D. Luedtke, U. Landman, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 1430.
46. P.G. Mezey, *Shape in chemistry. An introduction to molecular shape and topology*, VCH, New York 1993.
47. G.A. Heal, P.D. Walker, M. Ramek, P.G. Mezey, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 1660.
48. P.D. Godfrey, S. Firth, L.D. Hatherley, R.D. Brown, A.P. Pierlot, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9687.
49. A.Y. Ben-Naim, *Statistical thermodynamics for chemists and biochemists*, Springer Science + Business Media, New York 1992.
50. C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1485.
51. S. Kuroki, K. Yamauchi, I. Ando, A. Shoji, T. Ozaki, *Cur. Org. Chem.* 5 (2001) 1001.
52. B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, V.B. Novikov, *J. Phys. Org. Chem.* 19 (2006) 263.
53. R. Kumbhat, V. Sharma, K.K. Banerji, *J. Indian Chem. Soc.* 80 (2003) 815.
54. J. Acosta, A. Arce, E. Rodil, A. Soto, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1176.
55. J.F. Rabek, *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
56. J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
57. R.C. Weast (ed.), *CRC handbook of chemistry and physics data*, 74th ed., CRC Press, Boca Raton 1993.
58. R.M.C. Dawson, C.E. Elliott, W.H. Elliott, K.M. Jones, *Data for biochemical research*, Clarendon Press, Oxford 1986.
59. P. Atkins, *Physical chemistry*, 6th ed., Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo 1998.
60. G.W.C. Kaye, T.H. Laby (eds.), *Tables of physical and chemical constants*, Longman, London 1973.
61. A.M. James, M.P. Lord, *Macmillan's chemical and physical data*, Macmillan, London 1992.
62. H.W. Kroto, *Molecular rotation spectra*, John Wiley & Sons, London 1975.
63. E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *The theory of infrared and Raman spectra*, McGraw-Hill, New York 1958.
64. G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York 1961.
65. J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester 1996.
66. X. Hong, S. Chen, D.D. Dlott, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9102.
67. E.A. Gardner, A. Nevarez, M. Garbalena, W.C. Herndon, *J. Mol. Struct.* 784 (2006) 249.

68. M. Kitamura, Y. Hirokawa, Y. Yoshioka, N. Maezaki, *Tetrahedron* 68 (2012) 4280.
69. R. Ehama, M. Tsushima, T. Yuzuri, H. Suezawa, K. Sakakibara, M. Hirota, *B. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 814.
70. Y. Yamada, N. Mikami, T. Ebata, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 11530.
71. R.E. Wasylshen, J.C.T. Kwak, Z.G. Gao, E. Verpoorte, J.B. MacDonald, R.M. Dickson, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 822.
72. J. Kołodziejczak, A. Adamczyk-Woźniak, B. Hachuła, M. Barys, H.T. Flakus, A. Sporzyński, *A. Koll, Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 589.
73. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *Adv. Chem. Phys.* 103 (1998) 1.
74. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *Adv. Chem. Phys.* 139 (2008) 245.
75. R.K. Murray, D.K. Granner, V.W. Rodwell, *Harper's illustrated biochemistry*, 27th ed., The McGraw-Hill Companies Inc., New York 2006.
76. L. Stryer, *Biochemistry*, 3rd ed., W.H. Freeman and Company, San Francisco 1995.
77. J.F. Thomson, *Biological effects of deuterium*, Pergamon Press, Oxford 1963.
78. H. Laser, *Radiat. Res.* 9 (1958) 142.
79. E. Borek, D. Rittenberg, *P. Natl. Acad. Sci. USA* 46 (1960) 777.
80. P.R. Gross, C.V. Harding, *Science* 133 (1961) 1131.
81. V.G. Bruce, C.S. Pittendrigh, *J. Cell. Comp. Physiol.* 56 (1960) 25.
82. E. Ollard, *Nature* 192 (1961) 177.
83. K.C. Kanwar, R. Verma, *Exp. Pathol. Jena* 13 (1977) 255.
84. D.B. Johnstone, *J. Bacteriol.* 83 (1962) 867.
85. M. Hochuli, T. Szyperski, K. Wöthrich, *J. Biomol. NMR* 17 (2000) 33.
86. S.F. Bureiko, G.S. Denisov, *J. Mol. Struct.* 700 (2004) 49.
87. O.H. Gaebler, H.C. Choitz, *Clin. Chem.* 10 (1964) 13.
88. M. Oklejewicz, R.A. Hut, S. Daan, *Physiol. Behav.* 71 (2000) 69.
89. D.J. Kushner, A. Baker, T.G. Dunstall, *Can. J. Physiol. Pharm.* 77 (1999) 79.
90. M. Hughes, L.E. Glass, *Nature* 5015 (1965) 1119.
91. R. Tatewaki, K. Furuse, J. Udagawa, O. Tanaka, *Teratology* 48 (1993) 526.
92. C.P. Richter, *P. Natl. Acad. Sci. USA* 74 (1977) 1295.
93. C. Papadimitriou, M. Wenzel, *Z. Naturforsch. C* 44 (1989) 1053.
94. M. Wenzel, *J. Labelled Compd. Rad.* 27 (1989) 1143.
95. E.A. Guggenheim, *Thermodynamics. An advanced treatment for chemists and physicists*, 5th rev. ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967.
96. D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures*, John Wiley & Sons, Chichester 1996.
97. I. Prigogine, R. Defay, *Chemical thermodynamics*, Longmans Green & Co., London 1954.
98. E. Ruckenstein, I.L. Shulgin, *Thermodynamics of solutions. From gases to pharmaceuticals to proteins*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York 2009.
99. Л.Д. Ландау, Й.М. Лифшиц, *Курс теоретической физики, т. 3, Квантовая механика. Нерелятивистическая теория*, изд. 5, Физматлит, Москва 2002.
100. L. Piela, *Ideas of quantum chemistry*, 2nd ed., Elsevier, Waltham, San Diego 2014.

101. D. Bohm, Quantum theory, Prentice-Hall, New York 1951.
102. M.E. Tuckerman, D. Marx, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 4946.
103. S.J. Grabowski, Hydrogen bonding. New insights, Springer, Dordrecht 2006.
104. E. Matsushita, T. Matsubara, Progr. Theor. Phys. 67 (1982) 1.
105. C.A. Coulson, Research 10 (1957) 149.
106. K. Morokuma, J. Chem. Phys. 55 (1971) 1236.
107. S. Iwata, K. Morokuma, J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 966.
108. S. Iwata, K. Morokuma, J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 7563.
109. W.A. Lathan, K. Morokuma, J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 3615.
110. K. Kitaura, K. Morokuma, Int. J. Quantum Chem. 10 (1976) 325.
111. H. Umeyama, K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 1316.
112. Y.C. Tse, M.D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 611.
113. A. Karpfen, Adv. Chem. Phys. 123 (2002) 469.
114. M. Akiyama, H. Torii, Spectrochim. Acta A 56 (1999) 137.
115. H.T. Flakus, A. Pyzik, Chem. Phys. Res. J. 1 (2007) 49.
116. H.T. Flakus, A. Bańczyk, J. Mol. Struct. 476 (1999) 57.
117. H.T. Flakus, A. Tyl, P.G. Jones, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 299.
118. H.T. Flakus, A. Miros, P.G. Jones, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 225.
119. H.T. Flakus, M. Chelmecki, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 179.
120. H.T. Flakus, A. Machelska, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 555.
121. H.T. Flakus, A. Tyl, P.G. Jones, Vib. Spectrosc. 33 (2003) 163.
122. H.T. Flakus, A. Michta, Vib. Spectrosc. 33 (2003) 177.
123. H.T. Flakus, A. Michta, J. Mol. Struct. 707 (2004) 17.
124. H.T. Flakus, A. Michta, J. Mol. Struct. 741 (2005) 19.
125. H.T. Flakus, A. Pyzik, Chem. Phys. 323 (2006) 479.
126. H.T. Flakus, A. Pyzik, Vib. Spectrosc. 41 (2006) 28.
127. H.T. Flakus, A. Pyzik, A. Michta, J. Kusz, Vib. Spectrosc. 44 (2007) 108.
128. H.T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, K. Stadnicka, Chem. Phys. 335 (2007) 221.
129. H.T. Flakus, B. Hachuła, J.T. Hołaj-Krzak, Spectrochim. Acta A 142 (2015) 126.
130. H.T. Flakus, B. Hachuła, J.T. Hołaj-Krzak, F.A. Al-Agel, N. Rekik, Spectrochim. Acta A 173 (2017) 65.
131. B. Hachuła, H.T. Flakus, A. Polasz, Spectrochim. Acta A 126 (2014) 333.
132. B. Hachuła, H.T. Flakus, A. Tyl, A. Polasz, Chem. Phys. Lett. 599 (2014) 68.
133. B. Hachuła, M. Jabłońska-Czapla, H.T. Flakus, M. Nowak, J. Kusz, Spectrochim. Acta A 134 (2015) 592.
134. N. Rekik, H.T. Flakus, A. Jarczyk-Jędryka, F.A. Al-Agel, M. Daouahi, P.G. Jones, J. Kusz, M. Nowak, J. Phys. Chem. Solids 77 (2015) 68.
135. H.T. Flakus, B. Hachuła, E. Turek, A. Michta, W. Śmiszek-Lindert, P. Lodowski, Chem. Phys. Lett. 634 (2015) 113.
136. C. Berghof, I.G. Grosu, P. Loennecke, S. Gomez-Ruiz, L. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, Inorg. Chim. Acta 374 (2011) 127.
137. A. Shockravi, R. Alizadeh, H. Aghabozorg, L. Mohebbi, S. Moradi Koochi, A. Moghimi, Iran. J. Chem. Chem.

Eng. 23 (2004) 37.

138. J.A. Kanters, G. Roelofsen, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 3328.
139. L. Leiserowitz, D. vor der Bruck, *Cryst. Struct. Commun.* 4 (1975) 647.
140. H. Hamazaki, H. Hosomi, S. Takeda, H. Kataoka, S. Ohba, *Acta Crystallogr. C* 54 (1998) 9800049.
141. F. Guo, K.D.M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7314.
142. B. Robinson, A. Hargreaves, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 944.
143. D.R. Allan, S.J. Clark, A. Dawson, P.A. McGregor, S. Parsons, *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 1018.
144. E. Skrzypczak-Jankun, D.A. Smith, H. Maluszynska, *Acta Crystallogr. C* 50 (1994) 1097.
145. O. Ermer, J. Lex, *Angew. Chem. Int. Edit.* 26 (1987) 447.
146. D. Das, R.K.R. Jeti, R. Boese, G.R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* 3 (2003) 675.
147. N.P. Rath, H. Gu, R.W. Murray, *Acta Crystallogr. C* 53 (1997) 944.
148. S.S. Kuduva, D. Blaser, R. Boese, G.R. Desiraju, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 1621.
149. S.J. Coles, T.L. Threlfall, G.J. Tizzard, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 1623.
150. A.R. Ramya, S. Varughese, M.L.P. Reddy, *Dalton Trans.* 43 (2014) 10940.
151. S. Thiyagarajan, J. Wu, R.J.I. Knoop, J. van Haveren, M. Lutz, D.S. van Es, *RSC Advances* 4 (2014) 47937.
152. R.G. Raptis, R.J. Staples, C. King, J.P. Fackler, Jr., *Acta Crystallogr. C* 49 (1993) 1716.
153. G. Fischer, *Vibronic coupling. The interaction between the electronic and nuclear motions*, Academic Press, London 1984.
154. G.A. Sim, J.M. Robertson, T.H. Goodwin, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 157.
155. G. Bruno, L. Randaccio, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1711.
156. R. Feld, M.S. Lehmann, K.W. Muir, J.C. Speakman, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 157 (1981) 215.
157. C.C. Wilson, N. Shankland, A.J. Florence, *J. Chem. Soc. Faraday T.* 92 (1996) 5051.
158. M. Nieger, private communication (2010).
159. W. Cai, A. Katrusiak, *Cryst. Eng. Comm.* 14 (2012) 4420.
160. F. Holtzberg, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 127.
161. I. Nahringsbauer, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 315.
162. D.R. Allan, S.J. Clark, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3464.
163. L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 775.
164. M. Bailey, C.J. Brown, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 387.
165. A. Domenicano, G. Schultz, I. Hargittai, M. Colapietro, G. Portalone, P. George, C.W. Bock, *Struct. Chem.* 1 (1990) 107.
166. M. Śledź, J. Janczak, R. Kubiak, *J. Mol. Struct.* 595 (2001) 77.
167. A. Castro, O. Romero, J.L. Teran, D. Gnecco, L. Orea, A. Mendoza, J.R. Juarez, *Heterocycles* 89 (2014) 725.
168. V.N. Khurstalev, B. Sandhu, S. Bentum, A. Fonari, A.V. Krivoshein, T.V. Timofeeva, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 3360.
169. W. Zieliński, A. Rajca (red.), *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
170. R.J. Silbey, R.A. Alberty, *Physical chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York 2001.
171. E. Clementi, *Computational aspects for large chemical systems*, Springer-Verlag, Berlin 1980.

172. A. Rahman, One and two dimensional NMR spectroscopy, Elsevier, Amsterdam 1989.
173. M. Mehring, High resolution NMR spectroscopy in solids, Springer-Verlag, Berlin 1976.
174. R.V. Parish, NMR, NQR, EPR, and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry, Ellis Horwood, New York 1990.
175. D.T. Edmonds, Nuclear quadrupole double resonance, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1977.
176. B. Dorner, Coherent inelastic neutron scattering in lattice dynamics, Springer, Berlin 1982.
177. G.L. Squires, Introduction to the theory of thermal neutron scattering, Dover Publications, Mineola 1996.
178. R.J.D. Tilley, Crystals and crystal structures, John Wiley & Sons, Chichester 2006.
179. P.J. Duke, Synchrotron radiation. Production and properties, Oxford University Press, Oxford 2000.
180. G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.J. Flammersheim, Differential scanning calorimetry. An introduction for practitioners, Springer, Berlin 1996.
181. R.M. Badger, J. Chem. Phys. 8 (1940) 288.
182. R.M. Badger, S.H. Bauer, J. Chem. Phys. 5 (1937) 839.
183. L. Sobczyk (red.), Metody spektroskopii oscylacyjnej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
184. S. Bratož, D. Hadži, J. Chem. Phys. 27 (1957) 991.
185. G. Auvert, Y. Maréchal, Chem. Phys. 40 (1979) 51.
186. G. Auvert, Y. Maréchal, Chem. Phys. 40 (1979) 61.
187. A. Witkowski, M. Wójcik, Chem. Phys. 1 (1973) 9.
188. H. Ratajczak, A.M. Yaremko, Chem. Phys. Lett. 314 (1999) 122.
189. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 229 (1998) 37.
190. H. Romanowski, L. Sobczyk, Chem. Phys. 19 (1977) 361.
191. G.N. Robertson, J. Yarwood, Nature 257 (1975) 41.
192. J. Yarwood, R. Ackroyd, G.N. Robertson, Chem. Phys. 32 (1978) 283.
193. H. Abramczyk, Chem. Phys. 94 (1985) 91.
194. H. Abramczyk, Chem. Phys. 144 (1990) 305.
195. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 248 (1999) 91.
196. P. Blaise, M.J. Wójcik, O. Henri-Rousseau, J. Chem. Phys. 122 (2005) 64306.
197. P. Excoffon, Y. Maréchal, Chem. Phys. 52 (1980) 237.
198. P. Excoffon, Y. Maréchal, Chem. Phys. 52 (1980) 245.
199. P. Excoffon, Y. Maréchal, Chem. Phys. 53 (1980) 23.
200. A.S. Davydov, Theory of molecular excitons, McGraw-Hill Book Company, New York 1962.
201. R.M. Hochstrasser, Molecular aspects of symmetry, W.A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam 1966.
202. M. Wójcik, Int. J. Quantum Chem. 10 (1976) 747.
203. J. Frenkel, Phys. Rev. 37 (1931) 1276.
204. S. Sternberg, Group theory and physics, Cambridge University Press, Cambridge 1994.
205. B.S. Wherrett, Group theory for atoms, molecules and solids, Prentice-Hall International, Englewood Cliffs 1986.
206. A. Witkowski, Roczn. Chem. 35 (1961) 1399.
207. A. Witkowski, Roczn. Chem. 35 (1961) 1409.
208. M. Wójcik, Int. J. Quantum Chem. 12 (1978) 219.
209. H.T. Flakus, J. Mol. Struct. Theochem 285 (1993) 281.

210. H.T. Flakus, A. Miros, *J. Mol. Struct.* 484 (1999) 103.
211. H.T. Flakus, A. Miros, *Spectrochim. Acta A* 57 (2001) 2391.
212. H.T. Flakus, M. Jabłońska, A. Tyl, *Pol. J. Chem.* 83 (2009) 869.
213. H.T. Flakus, A. Tyl, M. Jabłońska, *Chem. Phys.* 364 (2009) 76.
214. V.R. Thalladi, M. Nüsse, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 9227.
215. A.L. Rheingold, private communication (2011).
216. J.L. Derissen, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 2764.
217. P. Fischer, P. Zolliker, B.H. Meier, R.R. Ernst, A.W. Hewat, J.D. Jorgensen, F.J. Rotella, *J. Solid State Chem.* 61 (1986) 109.
218. J.P. Reddy, A. Delori, B.M. Foxman, *J. Mol. Struct.* 1041 (2013) 122.
219. R.G. Delaplane, W.I.F. David, R.M. Ibberson, C.C. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* 201 (1993) 75.
220. R.K. McMullan, W.T. Klooster, H.P. Weber, *Acta Crystallogr. B* 64 (2008) 230.
221. J.L. Derissen, P.H. Smit, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 2240.
222. P. Espeau, P. Negrier, Y. Corvis, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 723.
223. H. Zhang, C. Xie, Z. Liu, J. Gong, Y. Bao, M. Zhang, H. Hao, B. Hou, Q. Yin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 18458.
224. M.Z.H. Rozaini, P. Brimblecombe, *Water Air Soil Pollut.* 198 (2009) 65.
225. M.B. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure*, 5th ed., John Wiley, New York 2001.
226. T.A. Albright, J.K. Burdett, *Problems in molecular orbital theory*, Oxford University Press, New York, Oxford 1992.
227. I.M. Dodd, S.J. Maginn, M.M. Harding, R.J. Davey, private communication (1998).
228. G.D. Rieck, *Rec. J. R. Neth. Chem. Soc.* 63 (1944) 170.
229. J.L. Leviel, G. Auvert, J.M. Savariault, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 2185.
230. N.N. Petropavlov, S.B. Yarantsev, *Crystallogr. Rep.* 28 (1983) 1132.
231. R.S. Gopalan, P. Kumaradhas, G.U. Kulkarni, C.N.R. Rao, *J. Mol. Struct.* 521 (2000) 97.
232. J.S. Bradley, D.W.J. Cruickshank, J.D. Morrison, J.M. Robertson, H.M.M. Shearer, *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.* 251 (1959) 441.
233. W. Nowacki, H. Jaggi, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 109 (1957) 272.
234. H. Kuppers, *Cryst. Struct. Commun.* 10 (1981) 989.
235. O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1902.
236. T. Ma, H. Yu, H. Fu, *J. Nat. Sci. Heilongjiang Univ.* 22 (2005) 21.
237. R. Alcalá, S. Martínez-Carrera, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 1671.
238. J.A. Goedkoop, C.H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 125.
239. D. la Tour, *Ann. Phys. Leipzig* 18 (1932) 234.
240. N.R. Jagannathan, S.S. Rajan, E. Subramanian, *J. Chem. Crystallogr.* 24 (1994) 75.
241. J. McMurry, *Organic chemistry*, 6th ed., Thomson-Brooks Cole, Belmont 2004.
242. T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, *Organic chemistry*, 17th ed. upgrade., John Wiley & Sons, New York 2002.
243. L. Kolditz (hrsg.), *Anorganikum. Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie mit einer Einführung in die physikalische Chemie*, 4. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972.

244. P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, wyd. 2, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1986.
245. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. 6 zaktual. i uzup., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
246. S.B. Hendricks, *Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Abt. A* 91 (1935) 48.
247. E.G. Cox, M.W. Dougill, G.A. Jeffrey, *J. Chem. Soc.* (1952) 4854.
248. J. Dam, S. Harkema, D. Feil, *Acta Crystallogr. B* 39 (1983) 760.
249. D. la Tour, *C. R. Acad. Sci.* 194 (1932) 622.
250. J. Ha, B.D. Hamilton, M.A. Hillmyer, M.D. Ward, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 4766.
251. J. Housty, M. Hospital, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 29.
252. C.H. MacGillavry, G. Hoogschagen, F.L.J. Sixma, *Rec. J. R. Neth. Chem. Soc.* 67 (1948) 869.
253. M.I. Kay, L. Katz, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 289.
254. C.A. Mitchell, L. Yu, M.D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10830.
255. J. Housty, M. Hospital, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 288.
256. A.D. Bond, M.R. Edwards, W. Jones, *Acta Crystallogr. E* 57 (2001) 143.
257. W.A. Caspari, *J. Chem. Soc.* (1928) 3235.
258. A.D. Bond, M.R. Edwards, W. Jones, *Acta Crystallogr. E* 57 (2001) 141.
259. J. Housty, M. Hospital, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 325.
260. J.D. Morrison, J.M. Robertson, *J. Chem. Soc.* (1949) 993.
261. Y. Haget, M.A. Cuevas, N.B. Chanh, L. Bonpunt, M. Font-Altaba, *J. Appl. Crystallogr.* 13 (1980) 93.
262. G.M. Day, A.V. Trask, W.D.S. Motherwell, W. Jones, *Chem. Commun.* (2006) 54.
263. M. Shatat, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 763.
264. M.P. Gupta, A.P. Mahata, *Indian J. Phys.* 49 (1975) 74.
265. M.N.G. James, G.J.B. Williams, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 1249.
266. C.J. Brown, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 1.
267. A.L. Bednowitz, B. Post, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 566.
268. K. Yardley, *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 2207.
269. L.G. Roldan, F.J. Rahl, A.R. Paterson, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 1055.
270. Y. Wang, J. Weng, *Acta Crystallogr. E* 65 (2009) 1293.
271. J.D. Dunitz, P. Strickler, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2505.
272. P. Luger, K. Plieth, G. Ruban, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 706.
273. M. Zhu, *Acta Crystallogr. E* 64 (2008) 1719.
274. H. Fun, S. Chantrapromma, S. Jana, A. Hazra, S. Goswami, *Acta Crystallogr. E* 63 (2007) 3171.
275. J.L. Derissen, C. Timmermans, J.C. Schoone, *Cryst. Struct. Commun.* 8 (1979) 533.
276. J.A. Kaduk, J.T. Golab, *Acta Crystallogr. B* 55 (1999) 85.
277. M. Colapietro, A. Domenicano, C. Marciante, G. Portalone, *Acta Crystallogr. A* 40 (1984) C98.
278. M. Funabashi, M. Kunioka, T. Masuda, Y. Tachibana, *Biomacromolecules* 11 (2010) 2760.
279. A. Apelblat, E. Manzurola, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 317.
280. J.O. Halford, L.C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 739.
281. E.W. Della, H.K. Patney, *J. Labelled Compd. Rad.* 9 (1973) 651.
282. M. Chen, P. Ma, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 756.

283. A. Apelblat, E. Manzurola, N.A. Balal, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 565.
284. J.T. Hołaj-Krzak, J. Kusz, M. Książek, wyniki niepublikowane (2015).
285. J.T. Hołaj-Krzak, wyniki niepublikowane (2015).
286. H. Chong, C. Hou, W. Li, B. Ren, H. Song, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2022.
287. J.M. Robertson, A.R. Ubbelohde, *Proc. R. Soc. Lond. A* 170 (1939) 222.
288. J.T. Hołaj-Krzak, wyniki niepublikowane (2013).
289. D. Li, D. Liu, F. Wang, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 172.
290. B. Long, L. Wang, J. Wu, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 136.
291. T. Chihara, H. Ogawa, K. Taya, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1365.
292. J. Li, P. Liu, M. She, Z. Shi, D. Xiao, Z. Yang, B. Yin, *Tetrahedron* 69 (2013) 7264.
293. J.M. Dakka, E.J. Mozeleski, L.S. Baugh, F.M. Benitez, Exxonmobil Research and Engineering Company WO2011/41349 (2011).
294. A.G. Giumanini, A. Drusiani, L. Plessi, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1844.
295. A.S. Erin, A.L. Kurz, E.D. Matveeva, *Russ. J. Org. Chem.* 33 (1997) 1065.
296. E.F. Bradbrook, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.* (1936) 1739.
297. W. Carruthers, R. Pooranamoorthy, *J. Chem. Soc. Perk. T. 1* (1973) 1181.
298. J. Ratusky, *Collect. Czech. Chem. C.* 38 (1973) 74.
299. A.T. Nielsen, A.A. DeFusco, T.E. Browne, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4211.
300. CIBA-Geigy FR2292701 (1976).
301. M.J. Haddadin, B.J. Agha, R.F. Tabri, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 494.
302. H. Beyer, H. Fritsch, *Chem. Ber.* 74 (1941) 494.
303. E.E. Gorbunova, *Russ. J. Appl. Chem.* 85 (2012) 1121.
304. L. Dang, W. Du, H. Wei, S. Black, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 3112.
305. W. Lian, Y. Lin, J. Wang, M. Wang, C. Yang, *Cryst. Eng. Comm.* 15 (2013) 3885.
306. H.H. King, R.W. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* 44 (1922) 1894.
307. P.E. Verkade, N.L. Soehngen, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* 59 (1920) 367.

V.
Curriculum vitae

Jakub Tomasz Hołaj-Krzak

ul. Generała Józefa Hallera 62 C m. 60
41-214 Sosnowiec

+48 797850999

jakubtomasz@holaj-krzak.pl

Dane personalne

Data i miejsce urodzenia	8 VII 1986 r., Czeladź
Stan cywilny	kawaler
Obywatelstwo	polskie

Wykształcenie

	Uniwersytet Śląski Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
2011 – 2016	Studia doktoranckie Kierunek: fizyka Specjalizacja: fizyka chemiczna Tytuł zawodowy: magister chemii
2011	Ocena pracy magisterskiej: bardzo dobry Uniwersytet Śląski Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
	Studia magisterskie
2005 – 2011	Kierunek: chemia Specjalizacja: chemia analityczna
	Ocena końcowa: bardzo dobry
2005	Matura

Zespół Szkół Technicznych w Sosnowcu
VIII Liceum Profilowane

2002 – 2005

Profil: zarządzanie informacją

Ukończone z wyróżnieniem

Publikacje naukowe

1. Wojciech Marczak, Jakub T. Hołaj-Krzak, Piotr Lodowski, László Almásy, Giulia C. Fadda, Hydrogen-bonded aggregates in the mixtures of piperidine with water: SANS, thermodynamic and theoretical studies, Chemical Physics Letters, 619 (2015) 77 – 83.
2. Henryk T. Flakus, Barbara Hachuła, Jakub T. Hołaj-Krzak, Long-distance inter-hydrogen bond coupling effects in the polarized IR spectra of succinic acid crystals, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 142 (2015) 126 – 134.
3. Henryk T. Flakus, Barbara Hachuła, Jakub T. Hołaj-Krzak, Faisal A. Al-Agel, Najeh Rekik, “Long-distance” H/D isotopic self-organization phenomena in scope of the infrared spectra of hydrogen-bonded terephthalic and phthalic acid crystals, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 173 (2017) 65 – 74.

Doświadczenie naukowo-dydaktyczne

IX 2015	XXI International Conference Horizons in Hydrogen Bond Research
	Udział w sesji posterowej LVII Zjazd PTChem i SITPChem 2014
IX 2014	Udział w sesji posterowej XIX Konferencja Ogólnopolska
	Kryształ Molekularne 2014
IX 2014	Udział w sesji posterowej

VI 2012	Udział w badaniach z zakresu fizykochemii faz skondensowanych (badania własne oraz stowarzyszone)
---------	---

2011	Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay, Francja Organizacja serii wykładów popularyzatorskich dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych z zakresu chemii oraz fizyki
------	--

Doświadczenie zawodowe

VI 2017 – nadal	Centralne Laboratorium Pomiarowo-Badawcze
-----------------	---

Znajomość języków obcych

język angielski	bardzo dobra (w mowie oraz w piśmie)
język niemiecki	dobra (w mowie oraz w piśmie)
język rosyjski	dobra (w mowie oraz w piśmie)